名古屋工業大学学術機関リポジトリ
Nagoya Institute of Technology Repository
http://repo.lib.nitech.ac.jp

Title	車室内臭の分析およびにおい成分濃度予測方法の開発 Analysis of odors in vehicle cabins and prediction of related VOC concentrations
Author(s)	岩井, 幸一郎
Citation	
Issue Date	2014-03-23
URL	http://repo.lib.nitech.ac.jp/handle/123456789/21699
Rights	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

・名古屋工業大学学術機関リポジトリは、名古屋工業大学内で生産された学術情報を電子的に収集・保存・発信するシステムです。
・論文の著作権は、著者または出版社が保持しています。著作権法で定める権利制限規定を超える利用については、著作権者に許諾を得てください。
・Textversion に「Author」と記載された論文は、著者原稿となります。実際の出版社版とは、レイアウト、字句校正レベルの異同がある場合もあります。

・Nagoya Institute of Technology Repository Sytem is built to collect, archive and offer electronically the academic information produced by Nagoya Institute of Technology.
・The copyright and related rights of the article are held by authors or publishers. The copyright owners' consents must be required to use it over the curtailment of copyrights.
・Textversion "Author " means the article is author's version. Author version may have some difference in layouts and wordings form publisher version.

車室内臭の分析および
におい成分濃度予測方法の開発

物質工学専攻
岩井　幸一郎

A Dissertation
for
the Degree of Doctor of Engineering
at
Graduate School of Engineering
Nagoya Institute of Technology

Koichiro Iwai
January, 2014

Analysis of odors in vehicle cabins and prediction of related VOC concentrations

Koichiro Iwai

In recent years, the comfortableness has become a significant factor in development of automobile. The odor in vehicle cabin is the first contacting factor when a user gets in a car. Therefore, it is considered that the odor in vehicle cabin should be preferable. Odor is composed of many odorous compounds, which might be emitted from interior parts and/or be introduced by user with food and body odor, etc. In this dissertation, in order to improve the conditions in vehicle cabins, we developed fundamental technologies for the analysis and assessment of complex odors and prediction of the concentrations of the related volatile organic compounds (VOC) emitted from vehicle parts. Firstly, we tried to develop the optimization testing method of thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry (TD-GC-MS/O) which is the useful analytical instrument to specify the odorous compounds in the complex odor. After that, highly-sensitive measurement method of short-chain fatty acids using a detector tube is discussed. Short-chain fatty acids are the significant compounds of the odor in in-use automobile. In this study, odor from the livestock excretion is addressed as the model odor sample. Finally, we studied a method to predict the concentrations of odorous compounds in vehicle cabins based on the relationship between obtained and predicted values for different methods of evaluation. Focusing on the VOC as the model of odor compounds, a novel method for prediction, called the labeled compound addition method was developed.

Chapter 1 briefly describes the odors in vehicle cabins. First, the olfactory receptive mechanism and the feature of a smelling sense such as the relationship between the concentration of odorous compounds and odor intensity are stated. Then, typical methods for evaluating odors in vehicle odor, e.g. sensory evaluation method, detector tube method and instrumental analysis including TD-GC-MS/O are discussed. In addition, general tendencies in the concentrations of the odor compounds in vehicle cabins are also described. Focusing on the VOC as the model of odor compounds, the efforts to reduce the VOC concentration in vehicle cabins in Japan and the other nations are reviewed. Finally, the objectives of this study are explained.

In Chapter 2, GC-MS/O optimization testing method is described. TD-GC-MS/O is a useful method to specify the odorous compounds in the complex odor. However, a number of odorous compounds are chemically unstable and adsorptive, odor quality often changes by thermal decomposition, oxidation and/or adsorption of the odorous compounds in multistep analytical procedures. In this work, to minimize the change in odor quality, 3 steps of test methods were examined; Test 1: Determination of the most appropriate temperature at the thermal desorption process, Test 2: Confirmation of optimal analytical conditions of TD-GC-MS/O, and Test 3: Verification of the detected odors in TD-GC-MS/O analysis. To achieve these test methods, the specific odor of new Tenax TA (2.6-diphenyl-*p*-phenylene oxide) porous polymer beads produced by heating at 280 ºC (Tenax TA odor) was used. Both the most appropriate temperature at the thermal desorption process and the maximum temperature in the instrument were estimated to be 250 ºC by Test 1 and 2. Under the optimized conditions, twelve element odor compounds in Tenax TA odor were specified by three panels using TD-GC-MS/O, among which seven odor compounds were identified by mass spectrum. These results

demonstrated that the 3 steps of the proposed test methods were suitable for the optimization of TD-GC-MS/O analytical conditions.

In Chapter 3, highly-sensitive measurement method of short-chain fatty acids was discussed. Short-chain fatty acids (especially C4 and C5) are involved in the critical components of the odor from the livestock excretion. However, the concentrations of the short-chain fatty acids are often too low to analyze even when it strongly smells. In this work, a highly-sensitive measurement method of short-chain fatty acids was developed using detector tube. In this method the short-chain fatty acids were concentrated in the adsorbent prior to the detector tube measurement. In this experiment, four kinds of adsorbents, Tenax TA (60/80 mesh), multi-bed carbon (carbopack B and carbopack C; 60/80 mesh, respectively), carbopack Y (graphitezed carbon black; 60/80 mesh), carbopack F (graphitezed carbon black; 60/80mesh) and quarts powder, were tested. Then it was verified that quarts powder was the most suitable adsorbent for this method, which also made it possible to use the circumambient air for the carrier gas of the thermal desorption from the adsorbent. The temperature fluctuation and the condensation of the water vapor were compensated by installing the U-tube between adsorbent and a detector tube. The influence of the interferential species was negligible in this method mainly because of their irreversible adsorption on the quartz adsorbent. Finally it was demonstrated that the concentration of short-chain fatty acids were able to be determined in the headspace gas from composting pig dung.

In Chapter 4, a method for predicting the concentration of odor compounds in vehicle cabins was studied with considering VOC as the representative of odor compounds. In Japan, the Japan Automobile Manufacturers Association, Inc. (JAMA) announced voluntary guidelines in vehicle cabin for the concentrations of 13 types of VOC in 2005. Vehicle cabin

VOC concentrations are officially evaluated using a defined method (e.g., the JAMA method), but those in small size of parts (e.g., test pieces (TP), assembly parts) are often evaluated by other methods (e.g., sampling bag method (bag method), chamber method) depending on the type and the size of sample. Therefore, the parameters in evaluation including sample size, amount of gas, and ventilation frequency vary according to the method used. Owing to these variable conditions, it is difficult to predict VOC concentration in vehicle cabin from the evaluated VOC values of component parts. To address this, we have studied the relationship between obtained and predicted values of the VOC concentrations for different methods of evaluation. In this chapter, we present the results for measurement of toluene using the bag method.

As a first step, we investigated the effect of evaluation condition (heating time, sample size, gas volume, and heating temperature) to the toluene concentration. As a result, the following four points were found, 1) a toluene concentration reaches a stable level after 4.5 h, which corresponds the heating period for a standard measurement method, 2) the amount of volatilized toluene is not proportional to the number of samples in the bag, 3) the amount of volatilized toluene increases with increasing the gas volume in the bag, and 4) the amount of volatilized toluene increases with rising the heating temperature.

On the basis of these results, we assumed that the VOC emitted from a new sample (*RG*) can be described by the VOC contained in the new sample (*RA*) and adsorptive capacity (*K*) of the parts when the VOC concentration in the bag reaches equilibrium. We defined *K* as the proportion of adsorbed amount of VOC in the sample (*RS*) to emitted amount of VOC from the sample (*RG*). *RA* can be thus expressed as the sum of *RS* and *RG*. Then, we developed a novel method, called the labeled compound addition method, incorporating a

labeled compound to predict *RA* and *K*. In this method, we added a specific amount of a labeled compound (e.g., deuterium-labeled VOC) (*RA'*) with entering nitrogen gas the bag. The labeled compound should behave similarly to VOC in the bag. Quantitative analysis revealed the amount of VOC emitted (*RG*) and that of the labeled compound not adsorbed into the sample (*RG'*). The adsorptive capacity of the labeled compound (*K'*) was calculated by total amount of the labeled compound (*RA'*) and the amount of the labeled compound in gas phase of bag (*RG'*). It is possible for *K'* and *K* to be of equal value. Thus, *RS* and *RA* can be calculated by estimated value of adsorptive capacity (*K*) and the emitted amount of VOC from the sample (*RG*). And it was cnsidered that adsorptive capacity varies in inverse proportion to the amount of gas present and exhibits additivity with respect to sample amount.

We then tried to estimate the amount of VOC emitted from multiple samples. The *K* and *RA* values for sample-A and sample-B were estimated by the labeled compound addition method as follows: Sample-A: K = 7.70, RA = 2.77 μg/TP, RG = 0.32 μg/Bag, Sample-B: K = 1.24, RA = 0.17 μg/TP, RG = 0.08 μg/Bag. One piece of sample-A and four pieces of sample-B were used for the estimation. The integrated values of *K* and *RA* were calculated as 12.7 and 3.45 μg, respectively. The value of *RG* predicted using *K* and *RA* was 0.25 μg/bag, and that measured by using the bag method was 0.27 μg/bag. Thus, the predicted and measured values of *RG* were in good agreement with each other. This suggests that the method proposed in this study can be successfully applied for estimating the amount of VOC (*RG*).

In Chapter 5, the entire study is reviewed and the results of this study and the matters to be examined in the future are summarized.

目 次

Abstract i

第1章　序論 1

1.1 背景 3

1.2 においとにおい成分 4

1.2.1 においの受容メカニズム 5

1.2.2 におい成分の特徴 7

1.2.3 におい成分の閾値 7

1.2.4 におい成分濃度とにおい強度の関係 8

1.2.5 嗅力の個人差 10

1.2.6 生活に関わりのあるにおい成分 10

1.3 車室内臭の評価 12

1.3.1 官能評価法 12

1.3.2 検知管法 14

1.3.3 ガスクロマトグラフィー 15

1.4 新車時における車室内のにおい成分濃度 26

1.4.1 車室内 VOC 濃度 27

1.4.2 内装部品と車室内 VOC 濃度の関係 29

1.5 本研究の目的と論文の構成 31

第2章　TD-GC-MS/O 法の分析条件最適化手法の検討 37

2.1 緒言 39

2.2 検討方法 40

2.3 実験 42

2.3.1 実験器具 42

2.3.2 官能評価 43
2.3.3 Tenax 臭の作製 44
2.3.4 Tenax 臭分析条件の最適化試験 45
2.4 結果と考察 47
2.4.1 加熱脱着ガスのにおい評価 47
2.4.2 全量再捕集ガスのにおい評価 48
2.4.3 TD-GC-MS/O 分析による成分特定 49
2.4.4 加熱脱着温度と同定された成分濃度に関する考察 53
2.5 結言 56

第3章 検知管を用いた低級脂肪酸の高感度測定方法の開発 59
3.1 緒言 61
3.2. 実験 63
3.3 結果と考察 65
3.3.1 吸着剤の選定 65
3.3.2 干渉ガスの濃縮率 69
3.3.3 温度の変動および湿度の影響への対応 70
3.3.4 低級脂肪酸混合ガスに対する本測定方法の適用可能性 72
3.3.5 実試料への適用可能性の検証 74
3.4 結言 75

第4章 におい成分の車室内濃度予測方法の開発 79
4.1 諸言 81
4.2 VOC 測定方法 81
4.2.1 車室内 VOC 測定方法 82
4.2.2 チャンバー法 83
4.2.3 バッグ法 84

4.3 測定条件がトルエン揮発量に与える影響 86
4.3.1 加熱時間の影響 87
4.3.2 試料量の影響 89
4.3.3 評価ガス量の影響 90
4.3.4 加熱温度の影響 91
4.3.5 試料中のトルエン含有量とトルエン揮発量の関係 91
4.3.6 トルエン揮発挙動測定結果のまとめ 93
4.4 含有量と吸着力の推定方法の検討 94
4.4.1 2 因子の定義と前提条件 94
4.4.2 測定条件と 2 因子の関係 97
4.4.3 標識成分添加法 102
4.5 検証実験 104
4.5.1 保持係数と含有量の推定 104
4.5.2 トルエンと重水素化トルエンの保持係数の比較 106
4.5.3 ガス量と保持係数の関係 107
4.5.4 試料量と保持係数の関係 108
4.5.5 標識成分添加法によるトルエン揮発量の予測 108
4.6 結言 111

第5章 総括と今後の展望 113
5.1 総括 115
5.2 今後の展望 118
謝辞 123

第1章　序論

第1章 序論

1.1 背景

世界の乗用自動車の保有台数は増加傾向にある. 日本の人口 1000 人あたりの保有台数は 2011 年末時点で 591 台（世界第 7 位）であり, 多くの人にとって, 生活から切り離せないものである[1.1]. 東京都市圏交通計画協議会のパーソントリップ調査によると, 一日あたりの平均自動車乗車時間は, 約 71 分となっている[1.2]. 自宅に在宅している時間（平均 15.8 時間/日）と合わせると一日のうち約 7 割を室内で過ごすことになり, 車室内を含む室内空間は, より快適に過ごせる空間であることが望ましい[1.3]. 井口は, 自動車の快適性に関わる具体的な機能には, 1）ハンドル・アクセル・ブレーキの操作性, 2）電動装置（ミラー, ドアロック）の利便性, 3）クルーズコントロール（定速装置）の快適性, 4）周辺状況や操作盤の視認性・認知容易性, 5）シートの座り心地, 6）運転姿勢の快適性, 7）乗降時の容易性, 8）室内環境の快適性（温度, 音, におい）, 9）室内の居住性（広さ, 居心地）, 10）内外装, スタイルの質感・印象, など, 多くの種類があると述べている[1.4]. これらのうち, 室内環境の快適性には, 温湿度, 音（騒音, エンジン音など）および空気質（におい, VOC）が関与しており, それぞれについて, 快適性向上に向けた取り組みが進められている.

車室内空気質は, 車室内の快適性に関与する一つの因子であるが, 健康や環境への配慮という観点での『空気汚染物質制御』と, 感覚的に乗員により認知される『におい』, という 2 面がある. 米国の環境保護庁（United States Environmental Protection Agency, EPA）は, 特に住宅の室内空気質について, ラドン, タバコの副流煙, 燃焼生成物（一酸化炭素, 二酸化窒素）, 揮発性有機化合物（Volatile organic compounds; VOC）, ぜんそく誘因物質, およびカビを, 代表的な空気汚染物質として挙げている[1.5]. これらのうち, 自動車車室内に関与する項目は, ユーザーによるタバコの副流煙と, 内装材料から発生する VOC であると考えられる. 柳沢らは, 健常成人女性の安静時一回換気量お

よび呼吸数を調査した結果，0.5±0.2 L および 20.6±2.6 回/分であったと報告している[1.6]. 自動車に乗車する時間から換算すると，平均 730 L/日の車室内空気を吸引していることになり，濃度は低くとも，暴露量は多くなる恐れがあり，注意が必要である. 特に内装材料から発生する VOC は，新車を購入する全ユーザーに関わるため，自動車メーカーや内装材料メーカーは，車室内の VOC 低減に取り組んでいる[1.7].

一方，車室内の『におい』は，さらに乗り込み臭とエアコン臭に分けられる. 新車時の乗り込み臭（新車臭）は，主に車室内の内装材料や接着剤から発生している揮発性のにおい成分により構成されており，使用とともに減衰する[1.8]. その一方で，乗員により持ち込まれる食品，衣服，香粧品などのにおいや，走行中に車外から流入するにおいが内装材料に付着・蓄積し，経年とともに乗り込み臭は車両固有のものに変化していく. エアコン臭には，車室内空気中のにおい成分がエアコンのエバポレーター表面に凝縮水とともに濃縮し，表面温度上昇時に放出されることが原因のものや，エアコン内部のカビの繁殖が原因と推定されるものなどがある[1.9], [1.10]. そのため，脱臭機能を持つエアコンフィルターや，抗菌性能を高めたエバポレーターも開発・採用されている. しかし，生活環境の改善とともにユーザーの要求も高まり，エアコン臭に対する不満はまだ少なくない[1.11], [1.12].

においは，感覚として感知するものであり快適感との関連性も高い. 更なる車室内の快適化のためには，車室内のにおいの改善が重要である. そのためにも，車室内のにおいを正確に評価・理解する必要がある.

1.2 においとにおい成分[1.13], [1.14], [1.15]

においを有する化学物質は，数十万種類あると言われている. 本項では，においを感じる仕組み，においを持つ物質（におい成分）の特性，においの感じ方について説明する.

1.2.1 においの受容メカニズム

においは，ヒトが持つ感覚の一つである嗅覚で感知される感覚であり，味覚と共に，化学物質を受容する化学感覚の一つである．Fig.1-1 に，鼻腔の模式図を示す．嗅細胞は，嗅上皮から垂直に嗅粘液まで伸びており，嗅粘液中ではさらに嗅繊毛が数本～10 本程度に分岐している．この嗅繊毛には，におい成分を受容する嗅覚受容体（olfactory receptor）が局在している．また，1つの嗅細胞から分岐した嗅繊毛には，1 種類の嗅覚受容体が発現しており，ヒトの場合，嗅覚受容体遺伝子は約 400 種類ある（色覚を司るオプシン遺伝子は 3 種類）．

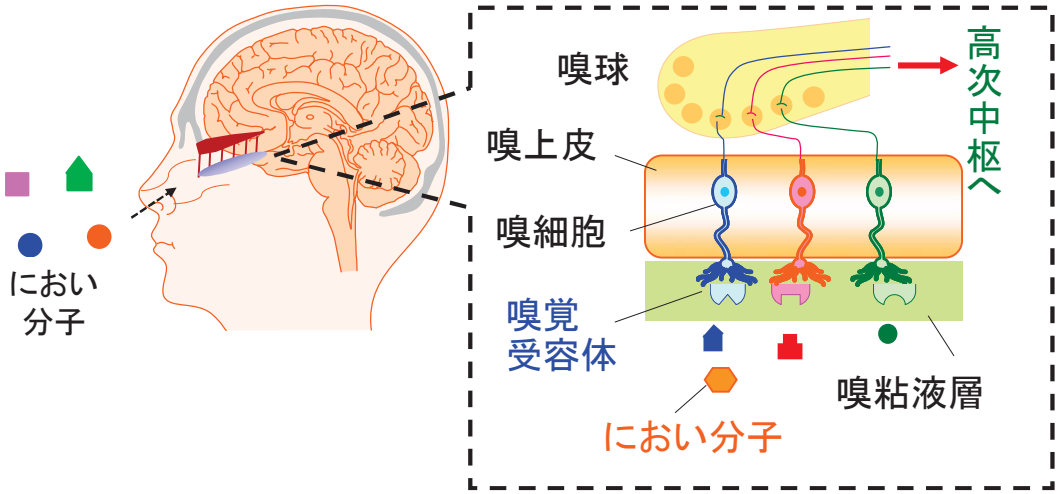


Fig.1-1 鼻腔の模式図

におい成分は，吸気に伴って鼻腔内に入り，鼻腔内の天井部分にある嗅粘膜部に到達する．嗅粘膜は嗅粘液に覆われており，におい成分は嗅粘液に溶け込む．嗅粘液に溶け込んだにおい成分は，嗅繊毛にある嗅覚受容体と結合する．これにより，嗅細胞が興奮し，電気信号（インパルス）が発生する．におい成分と嗅覚受容体の結合状況（においの強さ）は，嗅細胞でのインパルスの放電頻度の大小の情報に変換され，嗅細胞の軸索により第一次の嗅覚中枢である嗅球に伝えられる．嗅球で情報処理された嗅覚刺激によるインパルスは，さら

に高次中枢の大脳皮質へと伝達され，何のにおいであるか認知される．

嗅細胞がにおい刺激に応答する際に発生するインパルスは，以下のような特徴を持つ．これらの特徴が，においの感じ方にも影響を与えていると考えられる．

1）インパルスの放電頻度は，においの強さに依存して増大する（興奮性応答）
2）数秒～数十秒の比較的長い時間のにおい刺激に対しては，初期に放電頻度が急上昇（移動性応答）し，その後放電頻度が緩やかに低下（持続性応答）する．
3）自発性放電がある嗅細胞では，におい刺激により放電が停止する（抑制性応答）ことがある．
4）一つの嗅細胞は，特定の一つのにおい刺激にのみ応答するのではなく，応答の度合いは異なるものの，におい質の異なる（分子構造が異なる）複数のにおい成分に応答する．
5）一つのにおい成分も，特定の一つの嗅覚受容体にのみ受容されることは少なく，複数の嗅覚受容体を刺激する．

約 400 種類の嗅覚受容体は，それぞれ異なる物理化学的特性を有しているため，各々の嗅覚受容体のうち，どれが使われているかということが，一つ一つのにおい成分のバーコードのように考えることができる（ただし，におい成分の濃度が高いほど応答する嗅覚受容体数が増加し，バーコードも変化する）．複数のにおい成分が混在する複合臭では，構成するそれぞれのにおい成分のバーコードが重なりあい，または相殺（邪魔）しあうことにより，複合臭のバーコードができる．高次中枢では，このバーコードをもとに，におい質を判断する．

1.2.2 におい成分の特徴

におい成分に含まれる元素は，炭素（C），水素（H），酸素（O），窒素（N），リン（P），硫黄（S），塩素（Cl），臭素（Br）およびヨウ素（I）などである．特に炭素は，ほとんどのにおい成分に含まれている．

におい成分の分子量は，17～300 の範囲が中心であると言われる（高分子量側には一部例外もある）．最も分子量が小さいにおい成分はアンモニア（分子量：17）で，最も分子量が大きいにおい成分の一つがムスクキシロール（分子量：297）である．分子量が 300 以上のにおい成分が少ないのは，分子量が大きくなるほど沸点も高くなり，揮発しにくくなるためと考えられる．におい成分の沸点は，300℃以下のものが中心である．また，室温下での性状は，液体のものが多いが，気体の成分（硫化水素やアンモニアなど）や固体の成分（キシレノールやメントールなど）もある．

におい成分には，分子構造内に官能基や不飽和結合を持つものが多い．そのため，温度，光，酸素，紫外線，金属イオン，pH（酸性・塩基性）などの影響を受け，酸化・還元反応，重合・分解反応，エステル化・加水分解反応などを比較的容易に起こし，変色や変臭を伴う変質をする．また，官能基や不飽和結合など，大部分のにおい成分は，分子内に親油性基と親水性基の両方の基を持ち，両親媒性を示す．この性質が，嗅粘液への溶け込み，嗅繊毛への到達に関与している可能性が高い．

1.2.3 におい成分の閾値

吸気中に含まれるにおい成分の濃度を変化させたとき，においの感じ方が変わることがある．この境目のことを閾値（いきち，またはしきいち）という．以下に，嗅覚分野で用いられる 3 種類の閾値について示す[1.16]．本報では，検知閾値のことを嗅覚閾値と呼ぶ．

・検知閾値（detection threshold）：におい成分の濃度を，0 から少しずつ高め

ていくと，やがて何のにおいか分からないが，何かにおいがあると感じるようになる．この最小濃度をいう．絶対閾値ともいう．

・認知閾値（recognition threshold）：においを嗅いで，それが何か，またはそれがどんなにおいか表現できる，そのにおいの最低濃度をいう．

・弁別閾値（differential threshold）：感覚強度の差を検知できる最小の濃度差をいう．ただし，濃度レベルで異なり，濃度が高くなるほど弁別閾値も高くなる．そこで，元の刺激量の変化割合（%）で示す，ウェーバー比が用いられることが多い．

嗅覚閾値濃度はにおい成分により大きく異なる．永田らは，Table 1-1 に示す 223 種類のにおい成分の嗅覚閾値濃度を調べている[1.17]．これによると，最も嗅覚閾値濃度が高いプロパン（1500000 ppb）と，最も低いイソアミルメルカプタン（0.00077 ppb）では約 20 億倍異なる．また，類似構造を持つ 1-ヘプテン（370 ppb）と 1-オクテン（1 ppb）でも，370 倍の違いがある．

1.2.4 におい成分濃度とにおい強度の関係

ヒトが感じる感覚強度と刺激量には，スティーブンスのべき法則（Stevens' power law）やウェーバー・フェヒナーの法則（Weber-Fechner law）の関係が成り立つと言われている．嗅覚については，ウェーバー・フェヒナーの法則の方がより一致すると言われている．ウェーバー・フェヒナーの法則（W/F 則）とは，刺激量（におい成分濃度）を X，感覚強度（におい強度）を Y とした時，式 1-1 のような対数関数で感覚量を示すことができる，というものである（a,b はにおい成分ごとの固有値）．

$$Y = a \log X + b \quad \cdots\cdots \text{（式 1-1）}$$

悪臭防止法では，特定悪臭物質として 22 成分が定められているが，その各

におい成分の W/F 則の定数が決定されている. その抜粋を Table 1-2 に示す [1.18].

Table 1-1 検知閾値濃度一覧[1.17] 単位:ppb

No.	物質	閾値	No.	物質	閾値	No.	物質	閾値	No.	物質	閾値
硫黄化合物			ケトン類			39	イソ吉草酸n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	0.056	15	2,3-ｼﾞﾒﾁﾙﾍﾟﾝﾀﾝ	4500
1	二酸化イオウ	870	1	ｱｾﾄﾝ	42000	40	イソ吉草酸n-ﾌﾞﾁﾙ	12	16	2,4-ｼﾞﾒﾁﾙﾍﾟﾝﾀﾝ	940
2	硫化カルボニル	55	2	ﾒﾁﾙｴﾁﾙｹﾄﾝ	440	41	イソ吉草酸イソﾌﾞﾁﾙ	5.2	17	n-オクタン	1700
3	硫化水素	0.41	3	ﾒﾁﾙn-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙｹﾄﾝ	28	42	アクリル酸メチル	3.5	18	イソオクタン(2-MHep)	110
4	硫化メチル	3	4	ﾒﾁﾙｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｹﾄﾝ	500	43	アクリル酸エチル	0.26	19	3-メチルヘプタン	1500
5	メチルアリルサルファイド	0.14	5	ﾒﾁﾙn-ﾌﾞﾁﾙｹﾄﾝ	24	44	アクリル酸n-ﾌﾞﾁﾙ	0.55	20	4-メチルヘプタン	1700
6	硫化エチル	0.033	6	ﾒﾁﾙｲｿﾌﾞﾁﾙｹﾄﾝ	170	45	アクリル酸イソﾌﾞﾁﾙ	0.9	21	2,2,4-トリメチルペンタン	670
7	硫化アリル	0.22	7	ﾒﾁﾙsec-ﾌﾞﾁﾙｹﾄﾝ	24	46	ﾒﾀｸﾘﾙ酸ﾒﾁﾙ	210	22	n-ノナン	2200
8	二硫化炭素	210	8	ﾒﾁﾙtert-ﾌﾞﾁﾙｹﾄﾝ	43	フェノール・クレゾール			23	2,2,5-トリメチルヘキサン	900
9	二硫化メチル	2.2	9	ﾒﾁﾙn-ｱﾐﾙｹﾄﾝ	6.8	1	ﾌｪﾉｰﾙ	5.6	24	n-ﾃﾞｶﾝ	870
10	二硫化エチル	2	10	ﾒﾁﾙｲｿｱﾐﾙｹﾄﾝ	2.1	2	o-ｸﾚｿﾞｰﾙ	0.28	25	n-ウンデカン	620
11	二硫化アリル	0.22	11	ｼﾞｱｾﾁﾙ	0.05	3	m-ｸﾚｿﾞｰﾙ	0.1	26	n-ﾄﾞﾃﾞｶﾝ	110
12	ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.07	脂肪酸類			4	p-ｸﾚｿﾞｰﾙ	0.054	鎖式不飽和炭化水素		
13	ｴﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.0087	1	酢酸	6	その他の酸素化合物			1	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ	13000
14	n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.013	2	ﾌﾟﾛﾋﾟｵﾝ酸	5.7	1	2-ｴﾄｷｼｴﾀﾉｰﾙ	580	2	1-ﾌﾞﾃﾝ	360
15	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.006	3	n-酪酸	0.19	2	2-n-ﾌﾞﾄｷｼｴﾀﾉｰﾙ	43	3	ｲｿﾌﾞﾃﾝ	10000
16	n-ﾌﾞﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.0028	4	ｲｿ酪酸	1.5	3	1-ﾌﾞﾄｷｼ2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ	160	4	1-ﾍﾟﾝﾃﾝ	100
17	ｲｿﾌﾞﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.0068	5	n-吉草酸	0.037	4	2-ｴﾄｷｼｴﾁﾙｱｾﾃｰﾄ	49	5	1-ﾍｷｾﾝ	140
18	sec-ﾌﾞﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.03	6	ｲｿ吉草酸	0.078	5	ｼﾞｵｽﾐﾝ	0.0065	6	1-ﾍﾌﾟﾃﾝ	370
19	tert-ﾌﾞﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.029	7	n-ｶﾌﾟﾛﾝ酸	0.6	6	ｵｿﾞﾝ	3.2	7	1-ｵｸﾃﾝ	1
20	n-ｱﾐﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.00078	8	ｲｿｶﾌﾟﾛﾝ酸	0.4	7	ﾌﾗﾝ	9900	8	1-ﾉﾈﾝ	0.54
21	ｲｿｱﾐﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.00077	エステル類			8	2,5-ｼﾞﾋﾄﾞﾛﾌﾗﾝ	93	9	1,3-ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	230
22	n-ﾍｷｼﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	0.015	1	ｷﾞ酸ﾒﾁﾙ	130000	アミン類			10	ｲｿﾌﾟﾚﾝ	48
23	ﾁｵﾌｪﾝ	0.56	2	ｷﾞ酸ｴﾁﾙ	2700	1	ﾒﾁﾙｱﾐﾝ	35	芳香族炭化水素		
24	ﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾁｵﾌｪﾝ	0.62	3	ｷﾞ酸n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	960	2	ｴﾁﾙｱﾐﾝ	46	1	ﾍﾞﾝｾﾞﾝ	2700
アルコール類			4	ｷﾞ酸ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	290	3	n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾐﾝ	61	2	ﾄﾙｴﾝ	330
1	ﾒﾁﾙｱﾙｺｰﾙ	33000	5	ｷﾞ酸n-ﾌﾞﾁﾙ	87	4	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾐﾝ	25	3	ｽﾁﾚﾝ	35
2	ｴﾁﾙｱﾙｺｰﾙ	520	6	ｷﾞ酸ｲｿﾌﾞﾁﾙ	490	5	n-ﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ	170	4	ｴﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	170
3	n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ	94	7	酢酸ﾒﾁﾙ	1700	6	ｲｿﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ	1.5	5	o-ｷｼﾚﾝ	380
4	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ	26000	8	酢酸ｴﾁﾙ	870	7	sec-ﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ	170	6	m-ｷｼﾚﾝ	41
5	n-ﾌﾞﾁﾙｱﾙｺｰﾙ	38	9	酢酸n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	240	8	tert-ﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ	170	7	p-ｷｼﾚﾝ	58
6	ｲｿﾌﾞﾁﾙｱﾙｺｰﾙ	11	10	酢酸ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	160	9	ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾝ	33	8	n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	3.8
7	sec-ﾌﾞﾁﾙｱﾙｺｰﾙ	220	11	酢酸n-ﾌﾞﾁﾙ	16	10	ｼﾞｴﾁﾙｱﾐﾝ	48	9	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	8.4
8	tert-ﾌﾞﾁﾙｱﾙｺｰﾙ	4500	12	酢酸ｲｿﾌﾞﾁﾙ	8	11	ﾄﾘﾒﾁﾙｱﾐﾝ	0.032	10	1,2,4-ﾄﾘﾒﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	120
9	n-ｱﾐﾙｱﾙｺｰﾙ	100	13	酢酸sec-ﾌﾞﾁﾙ	2.4	12	ﾄﾘｴﾁﾙｱﾐﾝ	5.4	11	1,3,5-ﾄﾘﾒﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	170
10	ｲｿｱﾐﾙｱﾙｺｰﾙ	1.7	14	酢酸tert-ﾌﾞﾁﾙ	71	その他の窒素化合物			12	o-ｴﾁﾙﾄﾙｴﾝ	74
11	sec-ｱﾐﾙｱﾙｺｰﾙ	290	15	酢酸n-ﾍｷｼﾙ	1.8	1	二酸化窒素	120	13	m-ｴﾁﾙﾄﾙｴﾝ	18
12	tert-ｱﾐﾙｱﾙｺｰﾙ	88	16	ﾌﾟﾛﾋﾟｵﾝ酸ﾒﾁﾙ	98	2	ｱﾝﾓﾆｱ	1500	14	p-ｴﾁﾙﾄﾙｴﾝ	8.3
13	n-ﾍｷｼﾙｱﾙｺｰﾙ	6	17	ﾌﾟﾛﾋﾟｵﾝ酸ｴﾁﾙ	7	3	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ	13000	15	o-ｼﾞｴﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	9.4
14	n-ﾍﾌﾟﾁﾙｱﾙｺｰﾙ	4.8	18	ﾌﾟﾛﾋﾟｵﾝ酸n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	58	4	ｱｸﾘﾛﾆﾄﾘﾙ	8800	16	m-ｼﾞｴﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	70
15	n-ｵｸﾁﾙｱﾙｺｰﾙ	2.7	19	ﾌﾟﾛﾋﾟｵﾝ酸ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	4.1	5	ﾒﾀｱｸﾘﾛﾆﾄﾘﾙ	3000	17	p-ｼﾞｴﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	0.39
16	ｲｿｵｸﾁﾙｱﾙｺｰﾙ	9.3	20	ﾌﾟﾛﾋﾟｵﾝ酸n-ﾌﾞﾁﾙ	36	6	ﾋﾟﾘｼﾞﾝ	63	18	n-ﾌﾞﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	8.5
17	n-ﾉﾆﾙｱﾙｺｰﾙ	0.9	21	ﾌﾟﾛﾋﾟｵﾝ酸ｲｿﾌﾞﾁﾙ	20	7	ｲﾝﾄﾞｰﾙ	0.3	19	1,2,3,4-ﾃﾄﾗﾒﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	11
18	n-ﾃﾞｼﾙｱﾙｺｰﾙ	0.77	22	n-酪酸ﾒﾁﾙ	7.1	8	ｽｶﾄｰﾙ	0.0056	20	1,2,3,4-ﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾅﾌﾀﾘﾝ	9.3
アルデヒド類			23	ｲｿ酪酸ﾒﾁﾙ	1.9	9	ｴﾁﾙ-o-ﾄﾙｲｼﾞﾝ	26	モノテルペン		
1	ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	500	24	n-酪酸ｴﾁﾙ	0.04	鎖式飽和炭化水素			1	α-ﾋﾟﾈﾝ	18
2	ｱｾﾄｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	1.5	25	ｲｿ酪酸ｴﾁﾙ	0.022	1	ﾌﾟﾛﾊﾟﾝ	1500000	2	β-ﾋﾟﾈﾝ	33
3	ﾌﾟﾛﾋﾟｵﾝｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	1	26	n-酪酸n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	11	2	n-ﾌﾞﾀﾝ	1200000	3	ﾘﾓﾈﾝ	38
4	n-ﾌﾟﾁﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.67	27	n-酪酸ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	6.2	3	n-ﾍﾟﾝﾀﾝ	1400	脂環式炭化水素		
5	ｲｿﾌﾞﾁﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.35	28	ｲｿ酪酸n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	2	4	ｲｿﾍﾟﾝﾀﾝ	1300	1	ﾒﾁﾙｼｸﾛﾍﾟﾝﾀﾝ	1700
6	n-ﾊﾟﾚﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.41	29	ｲｿ酪酸ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	35	5	n-ﾍｷｻﾝ	1500	2	ｼｸﾛﾍｷｻﾝ	2500
7	ｲｿﾊﾟﾚﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.1	30	n-酪酸n-ﾌﾞﾁﾙ	4.8	6	ｲｿﾍｷｻﾝ(2-MPen)	7000	3	ﾒﾁﾙｼｸﾛﾍｷｻﾝ	150
8	n-ﾍｷｼﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.28	31	n-酪酸ｲｿﾌﾞﾁﾙ	1.6	7	3-ﾒﾁﾙﾍﾟﾝﾀﾝ	8900	塩素及び塩素化合物		
9	n-ﾍﾌﾟﾁﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.18	32	ｲｿ酪酸n-ﾌﾞﾁﾙ	22	8	2,2-ｼﾞﾒﾁﾙﾌﾞﾀﾝ	20000	1	塩素	49
10	n-ｵｸﾁﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.01	33	ｲｿ酪酸ｲｿﾌﾞﾁﾙ	75	9	2,3-ｼﾞﾒﾁﾙﾌﾞﾀﾝ	420	2	ｼﾞｸﾛﾛﾒﾀﾝ	160000
11	n-ﾉﾆﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.34	34	n-吉草酸ﾒﾁﾙ	2.2	10	n-ﾍﾌﾟﾀﾝ	670	3	ｸﾛﾛﾎﾙﾑ	3800
12	n-ﾃﾞｼﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.4	35	ｲｿ吉草酸ﾒﾁﾙ	2.2	11	ｲｿﾍﾌﾟﾀﾝ(2-MHex)	420	4	ﾄﾘｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ	3900
13	ｱｸﾛﾚｲﾝ	3.6	36	n-吉草酸ｴﾁﾙ	0.11	12	3-ﾒﾁﾙﾍｷｻﾝ	840	5	四塩化炭素	4600
14	ﾒﾀｱｸﾛﾚｲﾝ	8.5	37	ｲｿ吉草酸ｴﾁﾙ	0.013	13	3-ｴﾁﾙﾍﾟﾝﾀﾝ	370	6	ﾃﾄﾗｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ	770
15	ｸﾛﾄﾝｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	23	38	n-吉草酸n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ	3.3	14	2,2-ｼﾞﾒﾁﾙﾍﾟﾝﾀﾝ	38000			

Table 1-2 W/F 則定数一覧（抜粋）[1.18]

成分名	Y = a logX + b	
	a	b
硫化水素	0.95	4.14
メチルメルカプタン	1.25	5.99
アセトアルデヒド	1.01	3.85
n-ブチルアルデヒド	1.03	4.61
酢酸エチル	1.36	1.82
n-酪酸	1.29	6.37
n-吉草酸	1.58	7.29
イソ吉草酸	1.09	5.65
イソブチルアルコール	0.79	2.53
p-クレゾール	0.604	3.64

Table 1-2 のように，どの成分も a の値が概ね 1 付近であることから，濃度がおよそ 10 倍変化するごとに，におい強度が 1 段階変化する．このことは，においを脱臭，低減する際に，におい成分を 90%除去しても，におい強度が 1 段階しか低下しないことを示す．

1.2.5 嗅力の個人差

においを検知し，嗅ぎ分ける力（嗅力）には，個人差があることが知られている．Doty らは，嗅力の年齢による変化を Smell Identification Test（SIT）により，5～99 歳の 1955 人について調べている[1.19]．それによると，嗅力は 30～50 歳代が最も強く，65 歳を超えると有意に低下していた．また，男女差についても調べており，年齢による差と比較すると小さいものの，女性の方が嗅力が強いという結果が得られている．

1.2.6 生活に関わりのあるにおい成分[1.18] [1.20]

我々は，生活の中で体臭，食品臭など様々なにおいを感じている．本項では，代表的なにおい成分について述べる．まず，生活環境における不快臭の

代表的なものとして，特定悪臭物質がある．悪臭防止法では，「アンモニア，メチルメルカプタンその他の不快なにおいの原因になり，生活環境を損なうおそれのある物質」と定義しており，特定悪臭物質には Table 1-3 に示す 22 成分が指定されている（2013 年 12 月現在）．この表では，事業場等が主な発生源として示されているが，硫化水素は温泉地の硫黄臭，アセトアルデヒドは二日酔いの人の呼気臭，トルエンはラッカー用シンナー臭やガソリン臭，n-酪酸はチーズ臭，硫化メチルは磯の香りなど，どの成分も生活の中で身近に感じている成分である．

特定悪臭物質以外の成分によるにおいの例としては，青葉アルコール（*cis*-3-ヘキセノール）と青葉アルデヒド（*trans*-2-ヘキセナール）による雑草や木の葉をちぎった時ににおう青臭いにおい，α-ピネンなどのテルペン類による木材や柑橘類のにおい，γ-ウンデカラクトンによる桃のにおい，酢酸イソアミルやカプロン酸エチルなどのエステル類によるバナナやリンゴなどの果物，など，様々なものがある．

Table 1-3 特定悪臭物質一覧[1.18]

No.	物質名	におい	主な発生源
1	アンモニア	し尿のような	畜産事業者，化製場，し尿処理場等
2	メチルメルカプタン	腐った玉ねぎのような	パルプ製造工場，化製場，し尿処理場等
3	硫化水素	腐った卵のような	畜産事業者，パルプ製造工場，し尿処理場等
4	硫化メチル	腐ったキャベツのような	パルプ製造工場，化製場，し尿処理場等
5	二硫化メチル	腐ったキャベツのような	パルプ製造工場，化製場，し尿処理場等
6	トリメチルアミン	腐った魚のような	畜産事業場，化製場，水産缶詰製造工場等
7	アセトアルデヒド	刺激的な青くさい	化学工場，魚腸骨処理場，タバコ製造工場等
8	プロピオンアルデヒド	刺激的な甘酸っぱい焦げた	焼付け塗装工程を有する事業場等
9	ノルマルブチルアルデヒド	刺激的な甘酸っぱい焦げた	焼付け塗装工程を有する事業場等
10	イソブチルアルデヒド	刺激的な甘酸っぱい焦げた	焼付け塗装工程を有する事業場等
11	ノルマルバレルアルデヒド	むせるような甘酸っぱい焦げた	焼付け塗装工程を有する事業場等
12	イソバレルアルデヒド	むせるような甘酸っぱい焦げた	焼付け塗装工程を有する事業場等
13	イソブタノール	刺激的な発酵した	塗装工程を有する事業場等
14	酢酸エチル	刺激的なシンナーのような	塗装工程または印刷工程を有する事業場等
15	メチルイソブチルケトン	刺激的なシンナーのような	塗装工程または印刷工程を有する事業場等
16	トルエン	ガソリンのような	塗装工程または印刷工程を有する事業場等
17	スチレン	都市ガスのような	化学工場，FRP製品製造工場等
18	キシレン	ガソリンのような	塗装工程または印刷工程を有する事業場等
19	プロピオン酸	刺激的な酸っぱい	脂肪酸製造工場，染色工場等
20	ノルマル酪酸	汗くさい	畜産事業場，化製場，でんぷん工場等
21	ノルマル吉草酸	むれた靴下のような	畜産事業場，化製場，でんぷん工場等
22	イソ吉草酸	むれた靴下のような	畜産事業場，化製場，でんぷん工場等

1.3 車室内臭の評価[1.21]

車室内空気には200種類以上の揮発性有機化合物が含まれており，そのうちのにおいのある成分が複合し，車室内臭として感じる．この車室内臭の評価には，官能評価のほか，検知管，ガスクロマトグラフ，ガスモニター，ガスセンサーなどの機器測定法が用いられている[1.11]．これらの評価は，対象のにおい成分（官能評価ではにおい質）を定めて行うターゲット分析と，多種の構成成分から主要なにおい成分を探索するために行うノンターゲット分析に分けることができ，評価の目的に応じて使い分けられる．本項では，官能評価法，検知管法およびガスクロマトグラフィーについて述べる．

1.3.1 官能評価法

車室内臭の質や強度をヒトの感覚器官（嗅覚）を用いて調べる官能評価は，においを評価する上で非常に重要なものである．官能評価は，評価の内容から，分析型官能評価と嗜好型官能評価に分けられる．分析型官能評価は，評価対象を分析するために行うもので，さらに，識別型試験と記述型試験に分けられる[1.15]．識別型試験とは，複数の試料を比較識別し，その違いや優劣を判別する方法であり，2点識別法，3点比較法，1対2比較法，順位法などがある．記述型試験とは，評価項目に用意されている尺度で評価する方法であり，スコアリング法，プロフィール法，QDA法などがある．後述する6段階臭気強度指標や第2章で用いた11段階類似度指標は，スコアリング法に含まれる．嗜好型官能評価は，製品の嗜好性や許容度を評価するのに用いられる．7段階快・不快度指標は，この評価法に含まれる．

車室内臭の官能評価を行う例として，Fig.1-2に環境省制定の6段階臭気強度指標，7段階快・不快度指標およびにおい質表現用語の評価尺度例を，Fig.1-3にバッグ中の試料ガスの官能評価を実施している様子を示す[1.22]．実際の評価では，これらに加え，自由記述式でにおい質を評価する場合もある．1.2.5項で述べた通り，においの感じ方には個人差が大きいことから，評価精度

を確保するためには多くのパネルを確保する必要がある. 官能評価は, 実際にヒトが感じるにおいの強さや質が分かる反面, あくまで主観的な評価であるため, 嗜好性に関わる快・不快度などは再現性が曖昧になることもある. そのため, 官能評価を実施する際には, パネルの選定や実験計画に十分注意する必要がある. また, 官能評価の結果だけでは改善方法を明確にすることができないことが多いため, 後述する機器分析法などと組み合わせて評価することが重要である.

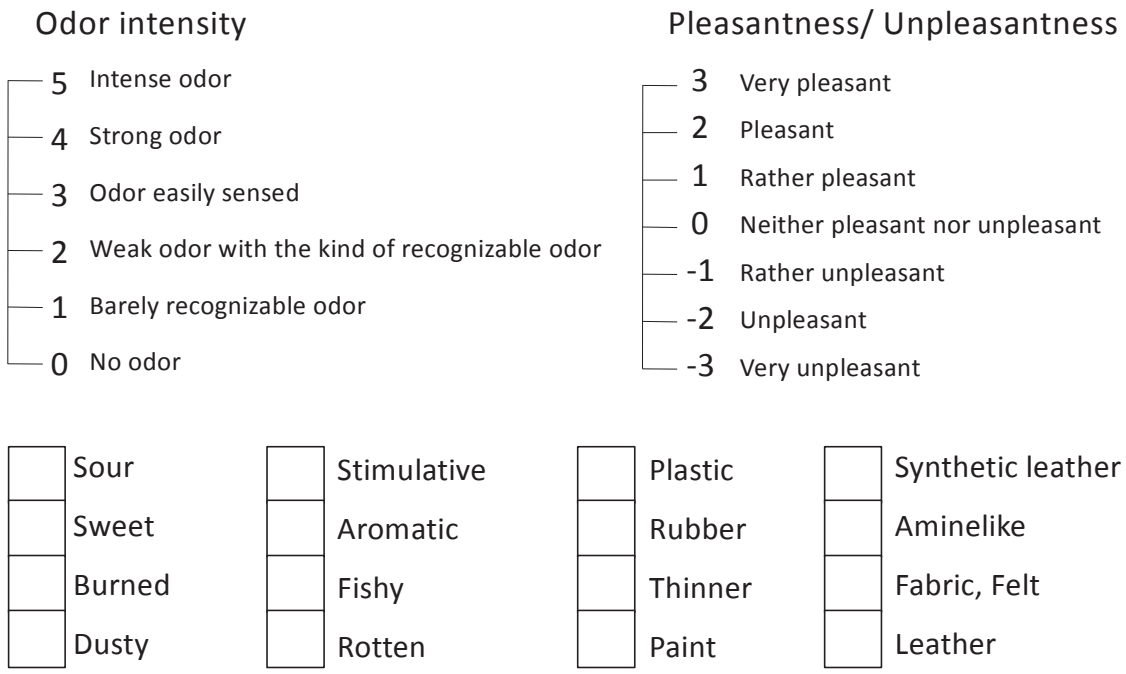


Fig.1-2 6 段階臭気強度指標, 7 段階快・不快度評価尺度
およびにおい質表現用語例[1.22]

Fig.1-3 バッグ中試料ガスを官能評価している様子

1.3.2 検知管法

検知管は，対象成分に反応して変色する粒状の検知剤を，一定内径のガラス管に緊密に充填し，溶封したものである．使用時には，検知管の両端を切断し，試料ガス採取装置（吸引ポンプ）に装着し，試料ガスを一定量検知管に通気させる[1.23]．試料ガス中の対象ガスと検知管内の検知剤が反応して変色した長さが濃度と相関しており，検知管に目盛りが印刷されているため，その目盛りから濃度を直接読み取る．検知管と試料ガス採取装置の一例を Fig.1-4 に示す．対象成分をあらかじめ決めてから使用するため，ターゲット分析に用いられる．

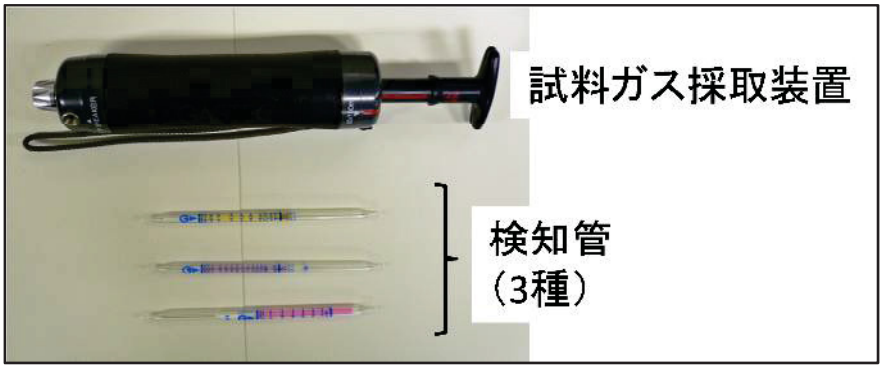


Fig.1-4 検知管と試料ガス採取装置の例

検知管の利点として，ガスクロマトグラフなどの高額な機器を要しないため安価であること，簡便に測定でき，特別な技能を必要としないこと，短時間で測定できること，多種の臭気化合物の検知管が市販されていること，などが挙げられる．一方，読み取り値に個人差があること，構造が類似した成分は同時に評価されるため，単一成分の測定には向いていないこと，検知剤の化学的性質により干渉成分がある場合があること，ppb オーダー以下の低濃度域を測定できるものがほとんど無いこと，などが課題である．

1.3.3 ガスクロマトグラフィー[1.24], [1.25]

ある媒体に固定された固定相に接するよう移動相気体（キャリヤーガス）を流して成分分離を行う手法をガスクロマトグラフィー，用いる装置をガスクロマトグラフ（以下，GC）と呼ぶ．においは気体状態であるため，におい成分の分離，分析，分取など，多くの用途で利用されている．

1.3.3.1 ガスクロマトグラフの基本原理

GC の基本構成を Fig.1-5 に示す．GC は，キャリヤーガス源，試料導入部，分離カラム，検出器およびデータ処理部で構成される．におい成分を含む揮発成分で構成される試料ガスが試料導入部から分離カラムに導入されると，キャリヤーガスと共にカラム内の固定相を通過する．その際に，固定相と個々の揮発成分との物理化学的相互作用により，移動相速度に差が生じ，揮発成分が分離される．分離された成分は検出器で検知され，そのシグナルをデータ処理部で処理する．試料を注入した時の時間をスタート時間とし，ピークが現れるまでの時間を保持時間（リテンションタイム）とする．試料ガスとキャリヤーガスは相溶であるため，分離は分析対象成分の蒸気圧と，固定相に対する親和性に支配される．保持時間は，カラム固定相の種類や量・長さ・内径，カラムの昇温条件，キャリヤーガス流量などにより変化する．以下に，におい分析において重要な試料導入部，分離性能を左右するカラムおよび検出器について述べる．

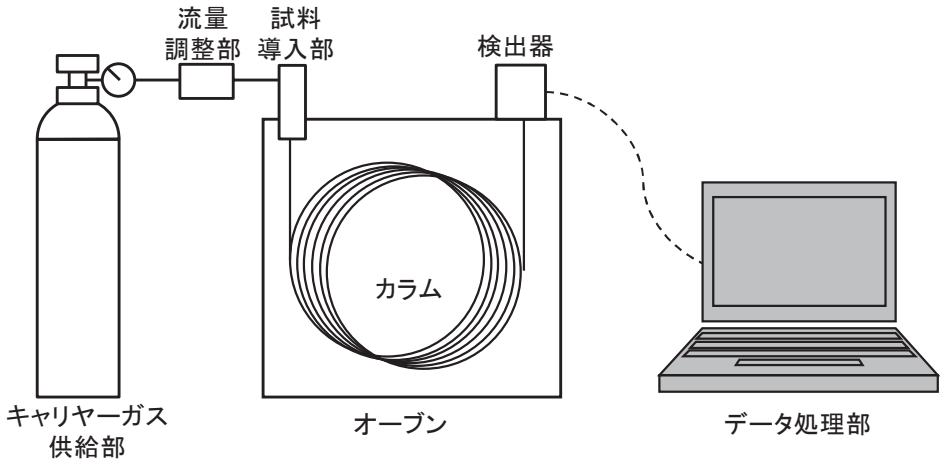


Fig.1-5 ガスクロマトグラフの基本構成

・試料の前処理と GC への導入方法[1.21]

におい成分は，嗅覚閾値濃度が低いものが多いことから，多くの場合，気相中のにおい試料を直接注入するだけではにおい成分を検出することはできない．そこで，何らかの方法で前処理を行い，濃縮してから試料導入する必要がある．気相中のにおいを分析する方法として最も一般的なのが，広義のヘッドスペース法である．気相中のにおいを試料とする場合のヘッドスペース法は，大別して捕集，脱着および導入の 3 段階で構成される．

【捕集】

低濃度のにおい成分を濃縮するために行う．吸着法，冷却法および溶媒法がある．多用されている吸着法として，炭素系吸着剤（グラファイトカーボンブラック，カーボンモレキュラーシーブなど）や合成樹脂系吸着剤（Tenax，Porapak，ポリスチレンなど），市販の捕集剤キット（Monotrap，Twister など）などがある[1.26], [1.27]．吸着剤の種類により，捕集・脱着できる成分が異なるため，試料に応じて吸着剤を選択する必要がある．におい分析で多用される吸着剤の一つが Tenax TA である．Tenax TA は，Fig.1-6 に示すような，2,6-diphenyl-p-phenylene oxide 構造の多孔質ポリマーである．揮発性成分の

捕集に適しており，水やアルコールとの親和性が低いため，空気中の湿度影響を受けにくい，優れた吸着剤である．

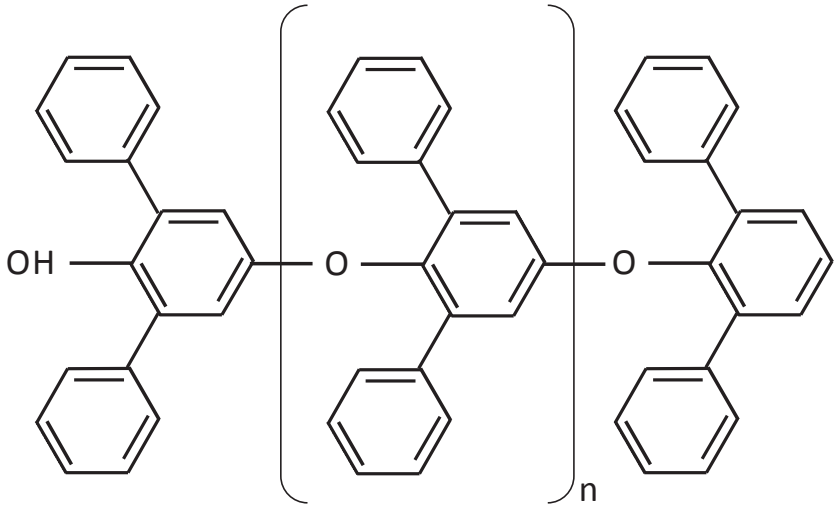


Fig.1-6 Tenax TA の化学構造式

冷却法は，試料ガスを液化炭酸ガスや液体窒素を用いて冷却濃縮（コールドトラップ）する方法である．におい成分を高効率で濃縮することが可能であるが，冷却装置が必要であり現場で利用しにくいこと，試料ガス中の水分も同時に濃縮されてしまうことが課題である．

溶媒法は，有機溶媒，酸性水溶液またはアルカリ性水溶液に試料ガスを吸収させて捕集する方法であり，におい成分の種類に応じて吸収液を選択する．試料ガスが多量に得られる場合には有用である．

【脱着】

吸着剤に濃縮されたにおい成分は，加熱や溶媒により脱着する．冷却濃縮されたにおい成分は，加熱により脱着する．溶媒に抽出されたにおい成分は，溶媒の留去や，溶媒の pH の調整により取り出す．

いずれの方法においても，加熱脱着時の温度や脱着に用いる溶媒などによ

り，におい成分の脱着効率が変化する．また，熱に弱いにおい成分の場合，温度条件により成分の変質や損失の可能性もあり，さらには，本来におわない成分が，熱により変質してにおいを発する可能性も考えられる．そのため，脱着条件に注意する必要がある．

【導入】

脱着された時点で試料がガス状態であれば，そのまま GC に導入する方法や，プレカラムなどに一旦冷却凝縮させてから再度熱脱着して GC に導入する方法が用いられる．液体状態であれば，シリンジや液体用オートサンプラーを用いて GC に導入する．

・カラム

カラムには，大別するとパックドカラムとキャピラリーカラムの 2 種類がある．パックドカラムは，固定相に吸着剤や不揮発性の液体が用いられる．吸着剤は内径数 mm，長さ数 m の管に充填して用いられ，液状の溶媒は，不活性な多孔質担体粒（珪藻土や石英など）に含浸させ，同様の管に充填して用いられる．分離理論段数はキャピラリーカラムに劣るものの，試料の大量注入が可能であり，特に精製目的で分取する際に有効である．

キャピラリーカラムは，内径 1 mm 以下の管の内壁に固定相を塗布したものであり，金属製や溶融石英製のものがある．固定相の種類により，無極性（固定相例：ポリジメチルシロキサン），低極性（固定相例：ポリジメチルシロキサン/ジフェニルシロキサン），中極性（固定相例：ポリシアノプロピルフェニルシロキサン/メチルシロキサン），高極性（固定相例：ポリエチレングリコール）などがある．

におい成分の分離には多様なカラムが用いられ，組み合わせて使用する場合もある．本研究では，概ね成分の蒸気圧順に分離・溶出される無極性カラムを用いた．

・検出器

質量分析計を除く，ガスクロマトグラフの検出器例を Table 1-4 に示す．分析目的に応じ，様々な検出器が利用されているが，大別すると熱伝導度検出器（TCD）や水素炎イオン化検出器（FID）のように幅広い成分を検出する汎用型検出器と，炎光光度検出器（FPD）やアルカリ熱イオン化検出器（FTD）のように特定の成分種を選択的に検出する選択型検出器がある．選択型検出器は，特定の成分種に対して非常に高感度で検出できるため，特に嗅覚閾値濃度の低い硫黄化合物や窒素化合物の検出や定量用途で多用されている．

Table 1-4 ガスクロマトグラフの代表的な検出器

検出器名	略称	原理
熱伝導度検出器 Thermal conductivity detector	TCD	キャリヤーガスと試料成分との熱伝導度の差を利用． キャリヤーガス以外の成分の検出が可能． 検出器内における成分の変質が起こりにくいため， 場合によってはGCの排出口でにおいを嗅ぐことも可能．
水素炎イオン化検出器 Flame ionization detector	FID	水素炎中で有機化合物の炭素が燃焼した時に生成されるイオンと電子により，流れる電流を検出．高感度でダイナミックレンジが広く，幅広い成分を分析可能．
電子捕獲型検出器 Electron capture detector	ECD	放射線または放電によりキャリヤーガスをイオン化させ，この時に生成する電子と新電子性物質との親和性を利用．有機ハロゲン化物を選択的にかつ高感度に検出可能．
炎光光度検出器 Flame photometric detector	FPD	還元性水素炎中で分子内硫黄やリンが炎光する性質を利用． 含硫黄，含リン化合物を選択的に検出可能．
アルカリ熱イオン化検出器 Flame thermionic detector	FTD	加熱されたアルカリ炎の雰囲気中でのリンや窒素のイオン化を利用． 含リン，含硫黄化合物を選択的に検出可能．

1.3.3.2 ガスクロマトグラフー質量分析計

ガスクロマトグラフの検出器に質量分析計を用いたものが，ガスクロマトグラフー質量分析計（gas chromatograph-mass spectrometer；GC-MS）である．混合物試料の分離分析に優れているGCと，試料成分の構造解析および微量分析

に優れている MS とを直結し，それぞれの特徴を生かして試料に関する物質情報を高感度に得るための分析方法である．Fig.1-7 に，GC-MS 装置の構成を示す．

試料を GC-MS に導入すると，分析種はガスクロマトグラフで分離され，連続的に質量分析計のイオン源に導かれてイオン化される．生じた正または負のイオンは，質量分離部（アナライザー）に入り，質量電荷比（*m/z*）に応じて分離される．分離されたイオンは，順次，検出部でその量に対応する電気信号に変換され，各種クロマトグラムおよび質量スペクトルとして記録される．化合物により，クロマトグラムの保持時間や質量スペクトルパターンが異なるため，成分の定性や構造情報を取得できる．また，生成されるイオン量が試料中の成分濃度に比例するため，定量も可能である．

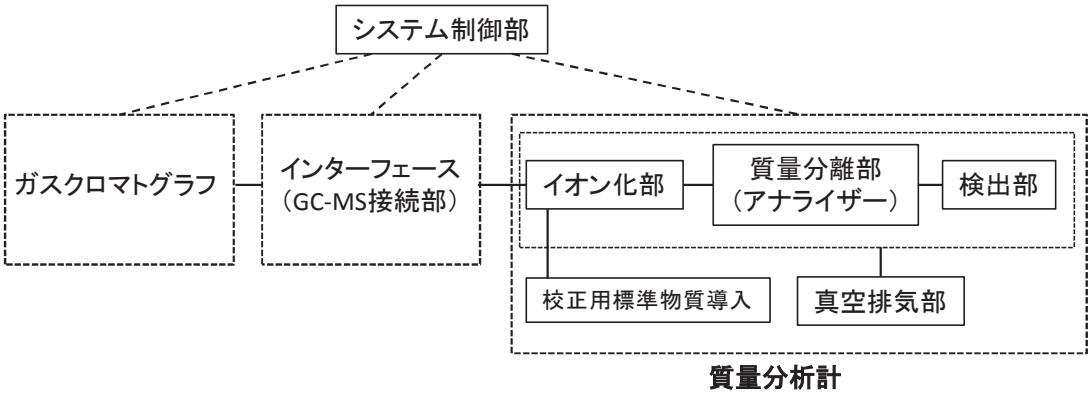


Fig.1-7 GC-MS 装置の構成図

質量分析計には，イオン化法や質量分離部の違いにより，多種類の方式が存在する．代表的なイオン化法として，電子イオン化（EI）法，化学イオン化（CI）法，エレクトロスプレーイオン化（ESI）法，マトリックス支援レーザー脱離イオン化（MALDI）法，電界イオン化（FI）法，高速原子衝撃（FAB）法などがある．また，代表的な質量分離部には，四重極型（QMS），二重収束型（電場-磁場（EB）型および磁場-電場（BE）型），三次元四重極型（イオントラップ型），飛行

時間型(TOF)などがある.

本研究では, 最も普及しているイオン化法である EI 法と, 四重極型の質量分離方式を採用した装置を用いた. EI 法は, 真空下でフィラメントから放出された 70 eV の熱電子を加速してイオン化室内の気体状の分子に衝突させてイオンを作り出す方式である. 最初に分子イオンが生じるが, 一般に過剰な内部エネルギーによって分子構造に依存したフラグメンテーションが起こり, フラグメントイオンが生じる. 四重極型の質量分離方式では, Fig.1-8 に示すようにイオン源の後方に 4 本のポール(円柱もしくは双曲面を持つロッド)を互いに平行になるように設置する. 対向するポールには同一電圧を, 隣り合うポールには極性の異なる同一電圧をかけて高速で切り替える. イオン源で発生したイオンを中心軸に沿って入射させると, 特定の *m/z* のイオンだけが安定に振動しながら進行し, 検出器に到達する. 到達するイオンの *m/z* は, ポールにかける電圧に比例するため, この電圧を走査することにより, マススペクトルが得られる.

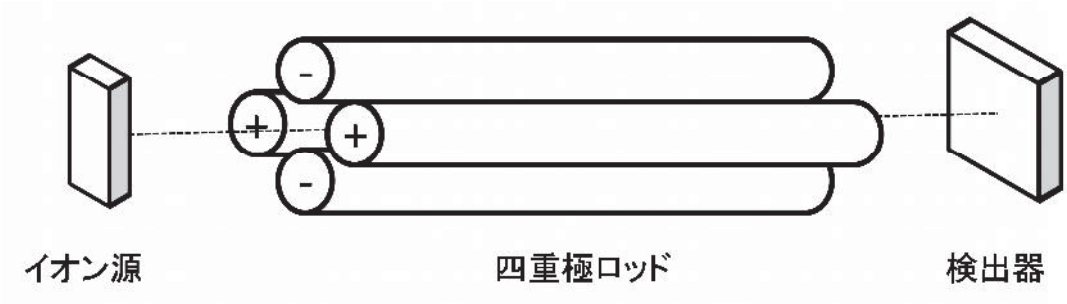


Fig.1-8 四重極型質量分離装置の概略図

1.3.3.3 GC を利用した分析方法

GC の原理を利用した, におい評価に用いられる代表的な分析方法について述べる.

1) GC-olfactometry 法(GC-O 法)

GC の各検出器は, 選択性の違いはあるものの, 基本的に試料ガス中の揮

発性成分の種類や濃度を電気信号に変換して検出するものであり，ヒトの嗅覚の各成分に対する感度とは必ずしも一致しない．そこで，GC のカラム出口で 2 方または 3 方に分岐させ，GC 検出器（Det.）による検出と同時に，スニッフィングポートから放出される成分のにおいをパネルが嗅ぎ，嗅覚情報も加味して評価できるようにしたのが GC-Olfactometry（以下，GC-O）である．GC-O の概念図を Fig.1-9 に示す．

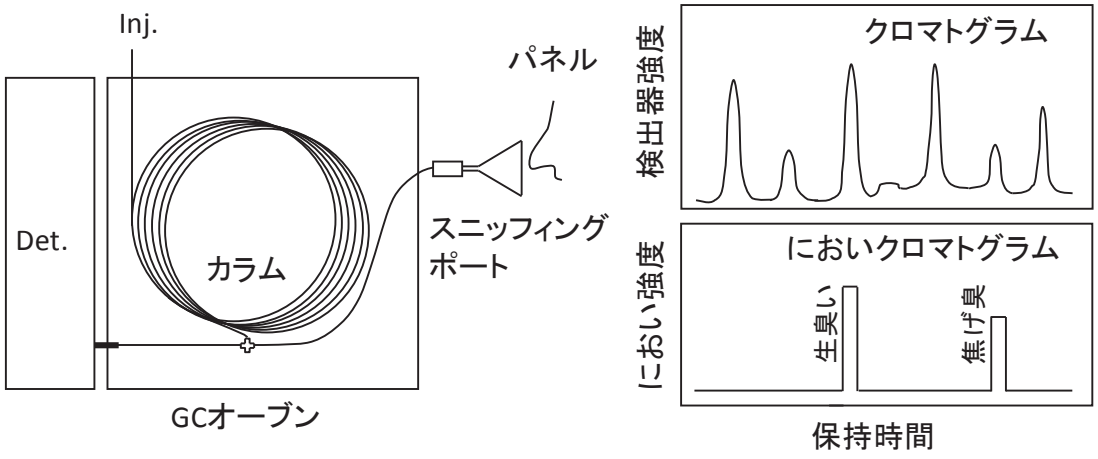


Fig.1-9 GC-O 概念図

GC-O 法は，官能評価と従来の機器分析を連結した，におい成分を特定するための有用な方法である．においを感知した時の保持時間情報，感知したにおいの質や強度，感知した時の GC 検出器情報を網羅的に観察することにより，（使用するカラムの極性により）におい成分の蒸気圧情報や極性情報，試料ガスに含まれるにおい成分の質，（検出器に MS を用いる場合は）におい成分の構造に関する情報，（検出器に FTD，FPD などを用いる場合は）におい成分に含まれる元素種情報，などの情報が得られる．これらの情報は，複合臭中のにおい成分を特定するための重要なものである．

GC-O 分析において，スニッフィングを行うパネルがにおいの有無のみを評価する場合，においを感知した成分間の寄与の大小を把握することができない．

そこで，各におい成分の試料臭気への寄与度を比較するための手法が開発されている．その代表的な 3 手法を以下に示す．

・Osme（Osmegram）法[1.28]：においの有無だけではなく，におい強度もパネルが評価することにより，成分間のにおい強度を比較する方法．濃度が適正であれば一度に評価でき簡易的であるが，パネルの評価能力に結果が左右されやすく，におい強度が類似した成分間の比較が容易ではないという課題がある．第2章では，Osme 法を用いて分析を行った．

・AEDA（Aroma extract dilution analysis）法[1.29]：におい試料を徐々に希釈（通常 2 倍か 3 倍系列）しながら GC-O 法を行い，最も高い希釈倍率までにおいを感知した成分が，試料臭気への寄与が大きいと判断する方法．希釈倍率を FD(flavor dilution) ファクターとして定義し，保持時間を横軸，FD ファクターをを縦軸にとったクロマトグラム（アロマグラム）を作成することにより，GC クロマトグラムとの比較が可能となる．嗅覚閾値レベルまで希釈しながら分析を行うため，繰り返し分析と同様の効果が得られ，精度の高い分析が可能である．その反面，においを感知する限り希釈して GC-O 分析を繰り返す必要があるため，時間と手間が必要である．また，前提として希釈によるにおい強度の減衰傾向がすべての成分で同じであると仮定しているため，減衰傾向が異なる成分が含まれる試料では，重要なにおい成分を見落とすおそれがある．

・CA（Charm analysis）法[1.30]：考え方は AEDA 法と同じであるが，においを感知している時間も考慮し，におい強度をピーク面積として算出する方法．におい成分のピーク形状が異なっていても使用できるため，AEDA 法よりも更に汎用性が高まる．但し，AEDA よりも複雑なデータ解析作業が必要となる．

本研究（第２章）では，試料導入部に加熱脱着導入装置（Thermal

desorption unit）を，検出器には MS を採用した，Fig.1-10 に示す TD-GC-MS/O 分析装置を用いた.

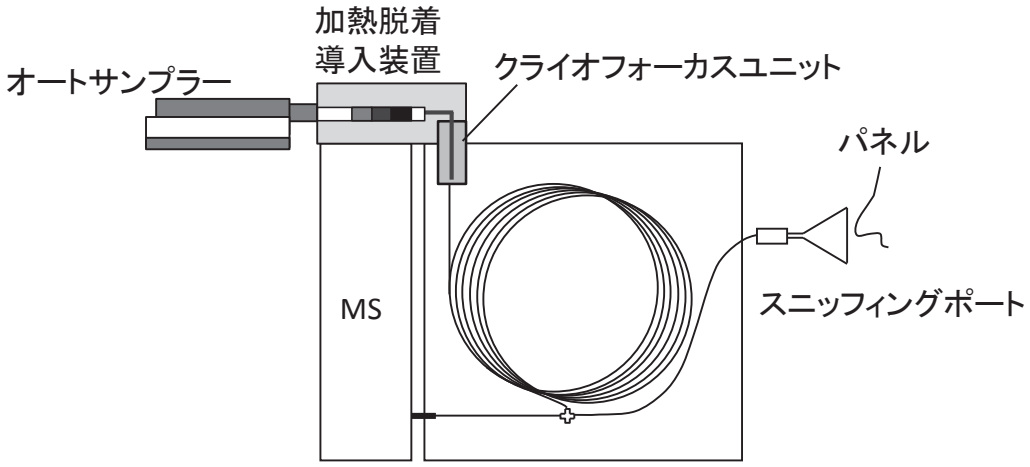


Fig.1-10 TD-GC-MS/O 装置の構成

試料臭を濃縮した捕集管をオートサンプラーに設置すると，自動で加熱脱着導入装置まで捕集管を搬送する. 加熱脱着導入装置では，捕集管に不活性ガス（通常はキャリヤーガス）を流しながら加熱を行い，濃縮したにおい成分を含む揮発性化合物を脱着してガスクロマトグラフに導入する. 本研究では，加熱脱着導入装置で脱着された成分を冷却濃縮し，再度加熱して試料をカラムに導入する，クライオフォーカスユニットを装備した装置を用いた. クライオフォーカスユニットを用いることにより，試料を短時間でカラムに注入することができ，特に低沸点成分の分離が良好となる.

TD-GC-MS/O は，低濃度のにおい成分を濃縮して分離し，質量分析計とパネルの鼻で同時に検出する，嗅覚特性と質量分析計の成分構造の推定能力を組み合わせた有用な分析手法である. ただし，1.2.2 項で述べた通り，におい成分の多くは分子構造内に官能基や不飽和結合を持つため，化学的安定性が低い成分や吸着性の高い成分が多い. そのため，加熱脱着導入装置やガスクロマトグラフの高温部におけるにおい成分の変質や喪失，装置内の局所的

な低温部への吸着などが懸念される. さらに, スニッフィングはヒトが行うため, パネルの個人差や体調により結果のばらつきが生じやすく, 一般的な分析装置と比較すると再現性が低いことが課題として挙げられる.

2) 多次元 GC

多次元 GC (multi-dimension GC; 以下, MDGC) は, 複数の GC カラムを用い, GC の分離能力をさらに高めた分析方法である. 包括的 2 次元 GC の概念図を Fig.1-11 に示す.

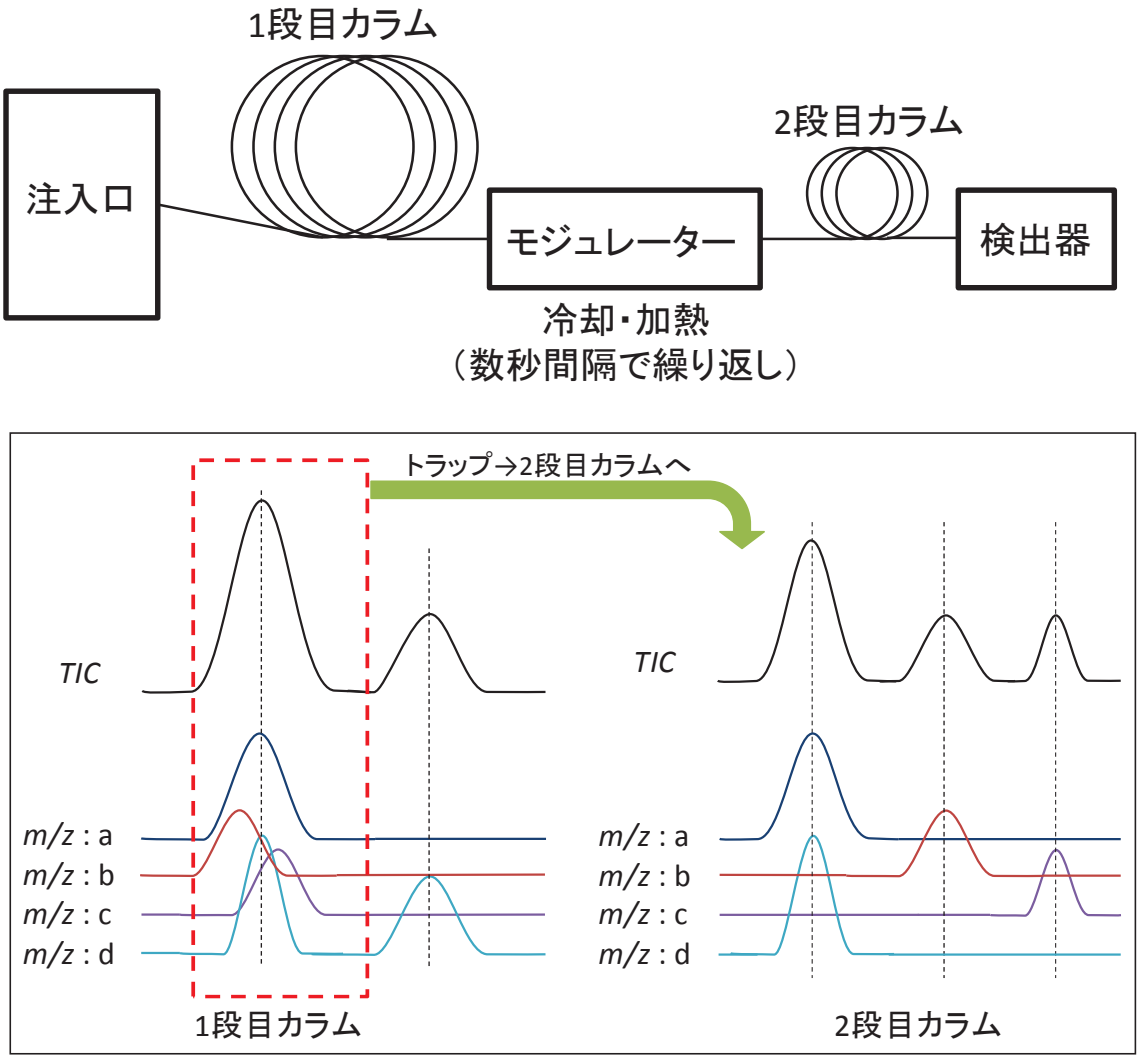


Fig.1-11 2 次元 GC の概念図

試料は, GC の 1 段目のカラムに導入されて分離される. 1 段目のカラムから溶出した試料の一部（通常は数秒間分）をトラップに一旦冷却濃縮し, 熱脱着して 2 本目のカラムに導入・分離する. Fig.1-11 の下段に, 1 回分のトラップ, 再分離の例を示した. *m/z* a と *m/z* d は同一成分, *m/z* b と *m/z* c はそれぞれ異なる成分であるが, 1 段目のカラムでは分離が不十分で, TIC では 1 本のピーク（赤枠）に見える. この部分をトラップし, 極性の異なる 2 段目のカラムで再度分離することにより, 3 成分が分離する様子を示した. これを全分析時間において繰り返すことにより, 2 種類のカラムの分離特性を反映した, 3 次元のクロマトグラムが得られる. 例えば 1 段目に無極性カラムを, 2 段目に極性カラムを使用すると, x 軸には蒸気圧（沸点）情報を, y 軸には極性情報を, z 軸には濃度情報が示され, 試料中の構成成分の特徴を視覚的に把握することが可能である. 特に, 複雑な混合物で構成される試料の分析に特に適しており, 石油成分の分析やにおいの分析などで利用されている[1.31], [1.32].

1.4 新車時における車室内のにおい成分濃度

車室内臭, 特に新車時の乗り込み臭（以下, 新車臭）に含まれているにおい成分は, そのほとんどが内装部品や接着剤から揮発したものであると推定される[1.33]. これらのにおい成分が, どの内装材料から揮発し, どのような挙動をしているのかを把握するためには, それぞれの内装部品から揮発したにおい成分量と車室内濃度の関係を知る必要があるが, このような関係を調べた例はほとんど無い. 一方, 車室内空気中の化学物質濃度という面では, 1.1 項で述べたとおり, 汚染物質という観点で対策が進められている VOC がある. 後述するように, 低減対象となっている VOC には特定悪臭物質も 4 成分含まれており, においにも関与すると考えられる.

1.4.1 車室内 VOC 濃度

VOC とは，揮発性有機化合物の総称で，WHO（World Health Organization；世界保健機関）は，その沸点により Table 1-5 に示すように超揮発性有機化合物（very volatile organic compounds；VVOC），揮発性有機化合物（volatile organic compounds；VOC），準揮発性有機化合物（semivolatile organic compounds；SVOC），粒子状物質（organic compounds associated with particulate matter or particulate organic matter：POM）に分類している[1.34]. 1.2.2 項で述べた通り，ほとんどのにおい成分の沸点は 300℃以下であり，VVOC または VOC の範疇に入る（Table 1-5 に各分類に含まれるにおい成分例を付記した）.

一方，厚生労働省の「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」は，1996 年から 2002 年にかけて，VOC の室内濃度指針値を策定した[1.35]. これらの濃度は，「現時点で入手可能な毒性に係る科学的知見から，ヒトがその濃度の空気を一生涯にわたって摂取しても，健康への有害な影響は受けないであろうと判断される値を算出したもの」という観点で定められている. 2013 年 12 月時点の室内濃度指針値一覧を Table 1-6 に示す.

日本自動車工業会（JAMA）は，厚生労働省による室内濃度指針濃度に基づき，2007 年以降に発売される自動車の車室内の VOC 濃度の自主規制を開始した[1.36], [1.37]. なお，近年では，中国や韓国でも車室内 VOC 低減に向けた動きがあり，日本国内においても，2012 年よりガイドライン成分や濃度の見直しが検討されている[1.38]. さらに車室内 VOC や内装部品の VOC 揮発量の測定方法に関して，ISO（International Organization for Standardization；国際標準化機構）での規格化も進められている. Table 1-7 に，ISO で規格化されている ISO 12219 シリーズについて，測定法の概要を示す（ISO 12219-5～7 は検討段階）[1.39], [1.40], [1.41], [1.42], [1.43].

Table 1-5 WHO による揮発性有機化合物の分類[1.34]

名称	略称	沸点範囲 [℃]	においの成分例
超揮発性有機化合物 Very volatile(gaseous) organic compounds	VVOC	<0 ～ 50-100	硫化水素 アセトアルデヒド
揮発性有機化合物 Volatile organic compounds	VOC	50-100 ～ 240-260	トルエン p-クレゾール
準揮発性有機化合物 Semivolatile organic compounds	SVOC	240-260 ～ 380-400	α-サンタロール シベトン
粒子状物質 Organic compounds associated with particulate matter or particulate organic matter	POM	～ 380<	

Table 1-6 厚生労働省による室内濃度指針値一覧[1.35]

揮発性有機化合物	室内濃度指針値		沸点 [℃]
	[μg/m^3]	[ppb]（25℃換算）	
ホルムアルデヒド	100	80	-21
アセトアルデヒド	48	30	20
トルエン	260	70	110
キシレン	870	200	140
エチルベンゼン	3800	880	136
スチレン	220	50	145
パラジクロロベンゼン	240	40	174
テトラデカン	330	40	254
クロルピリホス	1	0.07	290
	0.1（小児）	0.007	
フェノブカルブ	33	3.8	112
ダイアジノン	0.29	0.02	-
フタル酸ジ-n-ブチル	220	20	340
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120	7.6	390

Table 1-7 ISO 12219 シリーズ一覧

規格番号	タイトル	概要
ISO 12219-1	Interior air of road vehicles -- Part 1: Whole vehicle test chamber - Specification and method for the determination of volatile organic compounds in cabin interiors	車室内測定法
ISO 12219-2	Interior air of road vehicles -- Part 2: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Bag method	部品測定 （バッグ法）
ISO 12219-3	Interior air of road vehicles -- Part 3: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Micro-scale chamber method	部品測定 （マイクロチャンバー法）
ISO 12219-4	Interior air of road vehicles -- Part 4: Method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from car trim components - Small chamber method	部品測定 （スモールチャンバー法）
ISO 12219-5	Interior air of road vehicles -- Part 5: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Static chamber method	部品測定 （スタティックスモールチャンバー法）
ISO12219-6	Interior air of road vehicles -- Part 6: Method for determination of the emissions of semi-volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Small chamber method	部品測定 （SVOC）
ISO 12219-7	Interior air of road vehicles -- Part 7: Odour determination in indoor air of road vehicles and test chamber air of trim components by olfactory measurements	におい

1.4.2 内装部品と車室内 VOC 濃度の関係

住宅においては，使用部材からの VOC 揮発量と室内濃度の相関を研究した例は多いが，自動車車室内の部品から揮発したVOC量と車室内VOC濃度の関係を調べた例は少ない．以下に，車室内部品からの VOC 揮発量の濃度予測を試みた例を 2 つ挙げる．

達らは，車室内の主要な内装部品の試験片について，マイクロチャンバー法によりVOC放散速度を求め，車室内のVOC濃度の予測を試みている[1.44]．その結果，キシレンについては予測濃度と実測濃度が近似しているものの，トルエンでは約 7 倍の乖離が生じたことを報告している．古賀らは，JIS 小形チャンバー法を独自に改良した密閉チャンバー法を用い，自動車内装材料の試験

片からの VOC 揮発量から, 2 種材料混在下における VOC 濃度予測を試みている[1.45]. その結果, 独自に開発した環境条件平均化モデルの場合, トルエンでは予測濃度と実測濃度が 5.5～72 倍, エチルベンゼンでは 0.86～2.4 倍乖離し, 単純積算モデルの場合, トルエンでは 2.7～15.9 倍, エチルベンゼンでは 1.0～2.7 倍乖離したことを報告している. このように, 内装部品から揮発する VOC 量と車室内濃度の関係性を把握するためには, 未だ未解明な点が多い.

1.5 本研究の目的と論文の構成

本研究では，自動車車室内臭の正確な評価のため，1）複合臭の解析・評価，2）車室内臭成分の濃度予測，に関する基盤技術開発を試みた．本論文は，その研究結果をまとめたものである．以下に，各章の概要を述べる．

第1章：車室内の快適性における車室内臭の位置づけを示し，においを感じる仕組み，車室内臭の評価手法，および新車時における車室内のにおい成分濃度について説明した．その上で，本研究の目的および構成を示した．

第2章：複合臭の分析手法として，加熱脱着-ガスクロマトグラフ-質量分析/スニッフィング装置（TD-GC-MS/O）が多用されている．しかし，におい成分の中には化学的に不安定で，TD-GC-MS/O による分析過程の中での喪失，変質が懸念されるものもある．そこで，においや揮発成分分析時の吸着剤として用いられる Tenax TA の固有臭に着目し，TD-GC-MS/O 法の分析条件最適化手法を開発した．この手法を用いることにより，分析条件を最適化させながらにおいを分析できることを示した．

第3章：車室内臭を含む生活臭や悪臭に頻繁に関わる成分種の 1 つに，低級脂肪酸がある．ヒトの嗅覚は，低級脂肪酸に対して感度が非常に高く，極微量でもにおいを感知する．そのため，低級脂肪酸の分析には，ガスクロマトグラフをはじめとする高価な装置が必要であった．本研究では，安価で容易に操作ができる検知管に着目し，測定現場でも使用できる，高感度な低級脂肪酸測定方法を検討した．検知管に試料を導入する前に，一旦吸着剤に濃縮し，それを加熱脱着することにより，高感度化させることを考え，検討した．その結果，吸着剤に石英担体を用い，加熱脱着時に吸着剤と検知管の間に U 字管を挟むことにより，検知管の干渉物質の影響を大幅に低減したうえ，簡易かつ高感度に低級脂肪酸濃度を測定できることを明らかにした．

第4章：新車臭を構成するにおい成分の多くは，複数の内装部品から揮発していると考えられる．しかし，各々のにおい成分の車室内濃度に対し，各部品の寄与を明確にする手法は確立されていない．そこで各部品を個別に評価し

た結果から，車室内濃度を予測する方法の基礎検討を行った．本研究では，試験片（テストピース）からのVOC揮発量測定に多用されるバッグ法に着目し，まず，測定条件とトルエン揮発量の関係性を検討した．その結果，トルエン揮発量には，吸着力と試料中のトルエン含有量の2因子が関与していることが示唆された．そこで，これら2因子を推定するための標識成分添加法を開発し，さらに，測定条件と2因子の関係性を検討した．実際の試験片を用いてこの方法の検証を行った結果，単品の試験片で測定した結果から，複数試料存在下でのトルエン揮発量の予測ができることが明らかとなった．

第5章：全体のまとめを行い，本研究の成果と今後の検討課題を総括した．

第1章 参考文献

[1.1] 日本自動車工業会:日本の自動車工業, 12-13(2013)

[1.2] 東京都市圏交通計画協議会:平成10年 東京都市圏PT調査報告書, 東京都市圏交通計画協議会(1998)

[1.3] NHK 放送文化研究所:データブック 国民生活時間調査, 日本放送出版協会(2006)

[1.4] 井口弘和:自動車における快適性創造の視点, デンソーテクニカルレビュー, 15, 3-9(2010)

[1.5] United States Environmental Protection Agency:Care for your air:A guide to indoor air quality, EPA 402/F-08/008(2008)

[1.6] 柳沢忍, 高久朋子, 山口和久:定負荷運動における呼吸様式の及ぼす影響, 運動生理, 7, 5-8(1992)

[1.7] (社)日本自動車工業会:車室内 VOC(揮発性有機化合物)低減に対する自主取り組み, http://www.jama.or.jp/eco/voc/index.html

[1.8] 佐藤重幸:車室内空気質とにおい, におい・かおり環境学会誌, 35, 226-229 (2004)

[1.9] 内山一寿, 加瀬部修, 小林健吾, 伊藤宏, 田嶋一郎, 浜田智恵, 早川和美:カーエアコンの付着臭解析(第二報)―付着臭の再現と解析について―, 173, 2003年自動車技術会春季学術講演会前刷集(2003)

[1.10] Kumar P., Lopez M., Fan W., Cambre K., Elston R.C. : Mold contamination of automobile air conditioner systems, Annals of Allergy, 64, 174–177(1990)

[1.11] 自動車技術会車室内環境技術部門委員会編:自動車室内環境 2013 (総合技術レビュー), 自動車技術会(2013)

[1.12] 菅原博好, 内山一寿, 迫良輔, 佐藤重幸, 榊原清美:エアコン用多機能表面処理, デンソーテクニカルレビュー, 4, 101-106(1999)

[1.13] 東原和成 編:化学受容の科学ー匂い・味・フェロモン 分子から行動までー, 化学同人(2012)

[1.14] 渋谷達明, 外池光雄 編著:アロマサイエンスシリーズ 21①においの受容, フレグランスジャーナル社(2002)

[1.15] 川崎通昭, 堀内哲嗣郎:改訂 嗅覚とにおい物質, 社団法人 におい・かおり環境協会(2005)

[1.16] 環境庁大気保全局大気生活環境室監修:【最新】においの用語と解説[改訂版], 臭気対策研究協会(1998)

[1.17] 永田好男, 竹内教文:三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果, 日本環境衛生センター所報, 17, 77-89(1990)

[1.18] におい・かおり環境協会:五訂版ハンドブック悪臭防止法, ぎょうせい(2010)

[1.19] Doty R.L., Shaman P., Applebaum S.L., Giberson R., Siksorski L., Rosenberg L.:Smell identification ability: changes with age, Science, 226, 1441-1443(1984)

[1.20] 谷田貝光克, 川崎通昭 編著:アロマサイエンスシリーズ 21④香りと環境, フレグランスジャーナル社(2003)

[1.21] 川崎通昭, 中島基貴, 外池光雄編著:アロマサイエンスシリーズ 21⑥においい物質の特性と分析・評価, フレグランスジャーナル社(2003)

[1.22] 佐藤重幸:車室内空気質, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 33, 4, 15-23(1998)

[1.23] ガステック, ハンドブック「気体環境測定」Vol.5, ガステック(2005)

[1.24] JIS K 0114:ガスクロマトグラフィー通則, 日本規格協会(2012)

[1.25] JIS K 0123:ガスクロマトグラフィー質量分析通則, 日本規格協会(2006)

[1.26] ジーエルサイエンス:シリカモノリス捕集剤 MonoTrap カタログ(2012)

[1.27] GERSTEL:GERSTEL Twister ガイドライン, ゲステル

http://www.gerstel.co.jp/products/gerstelproducts/twister.html

[1.28] Rita M. L., Leonard M.L., Barney T.W., Mina R. M.：Odor Analysis of Pinot Noir Wines from Grapes of Different Maturities by a Gas Chromatography-Olfactometry Technique (Osme), J. Food Sci., 57, 985-993（1992）

[1.29] Grosch W.：Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilutionanalysis, Trends Food Sci. Technol., 4, 68-73（1993）

[1.30] Acree T. E., Barnard J., Cunningham D. G.：A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents, Food Chem., 14, 273-286（1984）

[1.31] Colombe V., Fabrice B., Laurent D., Jean-Luc D., Didier T., Marie-Claire H.: Comparison of conventional gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography for the detailed analysis of petrochemical samples, J. Chromatog. A, 1056, 155–162(2004)

[1.32] María J. J., Carlos A. M., Philip E. S., and Kevin L. G.：Aroma Active Components in Aqueous Kiwi Fruit Essence and Kiwi Fruit Puree by GC-MS and Multidimensional GC/GC-O, J. Agric. Food Chem., 50, 5386-5390（2002）

[1.33] 松井恵子, 市川智士：車室内における VOC の低減, マツダ技報, 26, 106-111（2008）

[1.34] WHO：Indoor air quality: organic pollutants. EURO Reports and Studies 111, World Health Organization Office for Europe（1989）

[1.35] 厚生労働省：室内濃度指針値一覧表, http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html, 2013/12 確認

[1.36] （社）日本自動車工業会：車室内 VOC（揮発性有機化合物）低減に対する自主取り組み, JAMA レポート No.98, 日本自動車工業会（2005）

[1.37] JASO-Z125:自動車―車室内の揮発性有機化合物(VOC)測定法,自動車技術会(2009)

[1.38] 厚生労働省:シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 web ページ, http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/kentoukai.html

[1.39] 松永和彦:車室内 VOC 測定法と ISO 規格, JSAE シンポジウム 人と環境に優しい車両空調技術を求めて－車室内環境技術レビュー2013－, 57-60(2013)

[1.40] ISO 12219-1:Interior air of road vehicles -- Part 1: Whole vehicle test chamber - Specification and method for the determination of volatile organic compounds in cabin interiors, ISO(2012)

[1.41] ISO 12219-2:Interior air of road vehicles -- Part 2: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Bag method, ISO(2012)

[1.42] ISO 12219-3:Interior air of road vehicles -- Part 3: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Micro-scale chamber method, ISO(2013)

[1.43] ISO 12219-4:Interior air of road vehicles -- Part 4: Method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from car trim components - Small chamber method, ISO(2013)

[1.44] 達晃一, 小宮山恭弘, 松永和彦, 田辺新一:車室内の揮発成分と濃度予測, 自動車技術会論文集, 37(5), 143-148(2006)

[1.45] 古賀賢一, 浦川稔寛, 堂ノ脇靖己, 泊有佐, 田村貞明:自動車用内装部材の機能化に関する研究－自動車内環境の清浄化に関する研究(2)－, 福岡県工業技術センター研究報告, 19, 73-76(2009)

第2章　TD-GC-MS/O 法の分析条件

最適化手法の検討

第2章 TD-GC-MS/O 法の分析条件最適化手法の検討

2.1 緒言

我々は，生活の中で体臭，食品臭など様々なにおいを感じている．これらの多くは，人がにおいを感じる化学物質が混在した複合臭であり，ある臭気に対して数十種類のにおい成分が影響している場合もある．においの発生原因の特定や対策を行う場合，機器分析と人の嗅覚による評価を組み合わせることにより，複合臭から主要な成分を分離し，定性・定量することが重要となる．しかし，におい成分に対して，人の嗅覚感度と分析装置の感度が一致しない場合も多いため，におい成分を含む気体を固体吸着剤に一旦濃縮した後，加熱脱着したガスをガスクロマトグラフ（GC）分離したのち人の鼻で検知するスニッフィングGC で分析する，TD-GC/Olfactometry（TD-GC/O）が多用されている[2.1]～[2.3]．GC/O は，Fig.1-10 で構成を示したように，GC カラムにより分離された複合臭中の揮発成分を，GC 用検出器と人（パネル）の嗅覚で同時に評価する方法で，質量分析検出器（MS）と組み合わせることにより，成分情報も同時に得ることができる．しかし，におい成分は化学的に不安定な化合物が多いことから，濃縮過程での成分の損失，熱脱着過程での分解や変性，および分析過程での吸着や分解などが懸念される[2.4]，[2.5]．分析対象成分があらかじめ決まっているターゲット分析で，さらににおい成分の特定を目的としない場合は，あらかじめ予備検討として対象成分を分析し，得られたクロマトグラムの対象成分のピーク強度や新たな分解物ピークの有無を確認することにより，分析条件を最適化することが可能である．しかし，におい成分の探索を目的とするノンターゲット分析の場合，1)条件検討をするための試料をあらかじめ準備することができない，2)分解物の嗅覚閾値濃度が低い場合，クロマトグラム上にピークとして現れないものの，スニッフィングでにおいを感知してしまう可能性がある，ことから，モデル試料を用いた予備検討による分析条件の最適化ができない．また，人の嗅覚を検出器として用いることによる，におい成分に対する感度の個人差に

起因する課題もある. このため, におい成分特定における濃縮・熱脱着・分析過程のそれぞれの条件を最適化する試験方法の検討を行った.

実験に用いる複合臭には, TD-GC 法にも多用される吸着剤である[2.6], [2.7], Fig.1-6 に構造を示した Tenax TA の固有臭を用いることとした. 未使用の Tenax TA は, 加熱によりブランク成分が発生するため[2.4], [2.8], 使用開始前には, 長時間のコンディショニングや溶媒洗浄が行われる. 本報では, このブランク成分が特有のにおい(以下, Tenax 臭と表記)を有していることから, 同一ロット, 同一の前処理条件であれば安定的に臭気を発生させることができると考え, 複合臭の標準試料として選択した. なお, 複合臭の発生源として Tenax TA を用いたため, 本章の実験では, 分析用の吸着剤には Carbon 系吸着剤である Carbotrap300 を用いた.

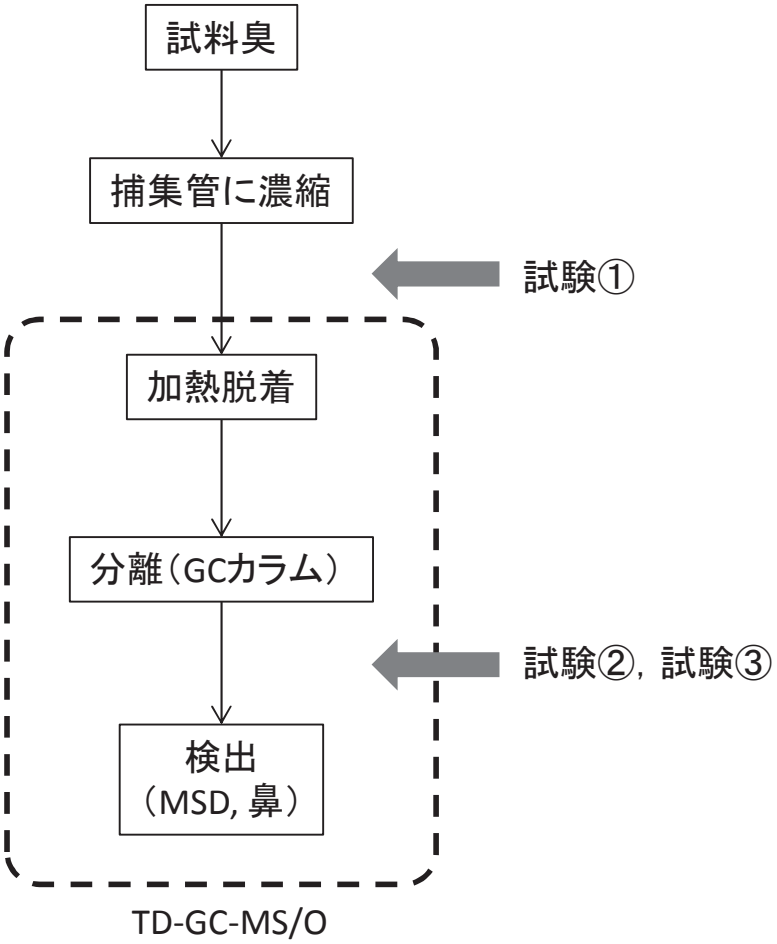
2.2 検討方法

TD-GC/O 法における分析フローを Fig.2-1 に示す. 各分析過程の最適条件を探索するため, 以下の①～③の試験を実施した. 各試験における GC 分析は, すべて加熱脱着部, スニッフィングポートおよび MS が接続された状態で行った. 本章では, パネルによりスニッフィング分析を行う場合には TD-GC-MS/O と, スニッフィング分析を行わない場合には TD-GC-MS と表記する. なお, 試験②および試験③では, Fig.2-2 に示すように TD-GC-MS/O のスニッフィングポート部にバッグを取り付けて放出ガスを採取した.

試験① 吸着剤濃縮-保存-加熱脱着過程において, におい成分が分解・変性していないことを確認する.

試験② 分析時に, におい成分が損失・変性していないことを確認する.

試験③ 特定したにおい感知時間が適当であることを確認する.



試験①：加熱脱着ガスが試料臭を再現できているかを確認
（加熱脱着温度の最適化）
試験②：TD-GC-MS/O分析の間にスニッフィングポートから
放出している全てのガスをバッグに捕集したガスが，
試料臭を再現できているか確認
（装置内での損失の有無の確認）
試験③：TD-GC-MS/Oのスニッフィングポートから放出する
主要なにおい成分のみを捕集したガスが，
試料臭を再現できているか確認
（パネルの個人差の確認）

Fig.2-1　TD-GC-MS/O 法の分析条件最適化手順

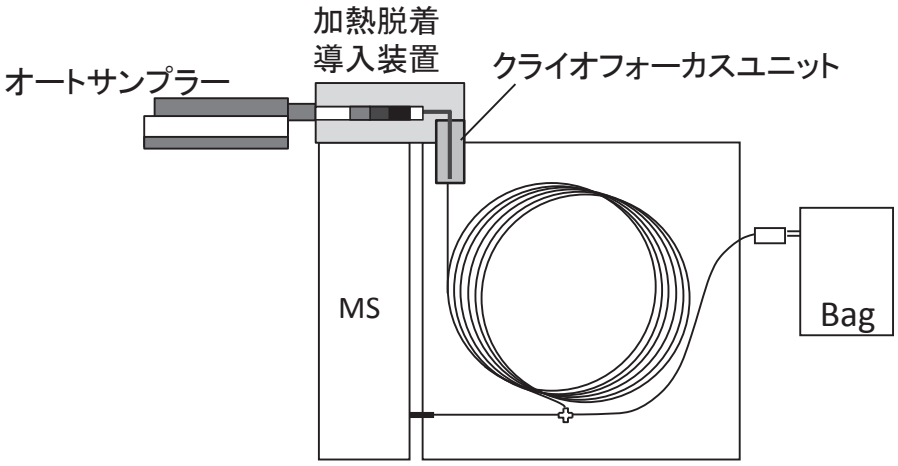


Fig.2-2 試験②および試験③のガス採取時の様子

2.3 実験

2.3.1 実験器具

臭気を封入する無臭バッグには，ポリエチレンテレフタレート製のフレックサンプラー（1F，20F; 近江オドエアーサービス）を用いた．なお，原臭の封入には20F（容積 20 L）を，試験①～③の臭気封入には 1F（容積 1 L）を用いた．吸着管には，3 種類の吸着剤を充填したマルチベッド型吸着管 Carbotrap300（CarbopackC/CarbopackB/CarbosieveS-Ⅲ；Sigma-Aldrich）を用いた．試料臭気を吸着管に濃縮する際に使用するポンプには，小型空気吸引ポンプ MP-Σ100H（柴田科学）を，濃縮ガス量を計量する積算流量計には，DC DRY テストガスメータ DC-1C（シナガワ）を用いた．

TD-GC-MS/O 分析装置は，GC-MS システム（6890N-5973N; Agilent Technologies）に加熱脱着装置（TDS2 ; Gerstel），加熱脱着ガス冷却濃縮装置（CIS4 ; Gerstel）およびスニッフィングポート（ODP2 ; Gerstel）を装着して用いた．分離カラムは溶融シリカキャピラリーカラム DB-1（60 m 0.32 mm 1 μm; Agilent Technologies）を使用した．スニッフィングポートと MS の分岐比は 2:1 になるよう設定（計算値）し，スニッフィング側カラムから放出したガスと混合するメイクアップガス（N_2）流量は 30 mL/min とした．メイクアップガスとスニッフィング

側カラムから流出するガスは合流してスニッフィングポートから放出される. 詳細な分析条件を Table 2-1 に示した. なお, パネルがスニッフィングを行う時間は, ほぼ全成分が検出される, 保持時間 10～40 min の 30 分間とした.

Table 2-1 TD-GC-MS/O 分析条件

加熱脱着装置	加熱脱着温度	200～300 °C, 10 min
	流量	He, 45 mL/min
	トランスファーライン温度	200～300 °C
クライオフォーカス部	トラップ温度	-150 °C
	試料導入温度	200～280 °C
	流量	He, 45 mL/min
GC	注入モード	スプリットレス
	オーブン温度	-20 °C（5 min）→4 °C/min→80 °C →10 °C/min→200～280 °C（10 min)
	カラム流量	2.6 mL/min
MS	イオン化法	EI 70 eV
	スキャン幅	m/z 29～400
	スキャン速度	4 scans/ second
スニッフィング	スプリット比（MS: スニフポート）	1 : 2

2.3.2 官能評価

試験①～③で行うにおい質の類似度評価は, 大迫ら[2.9]が用いた 11 段階の類似度尺度（Fig.2-3）を用いて行った. 類似度評価尺度には感覚用語が付記されている. 本研究においては, かなり類似していることを示す類似度 6（fairly similar）以上であれば, 概ね臭気を再現できているとみなすことにした. パネルは, 嗅覚検査用の 5 種類の基準臭によるパネル選定試験に合格した, 20～50 代の男女 6 名（男性 3 名, 女性 3 名）とした. 試験①～③の類似度評価はこの 6 名で実施し, 試験③の GC-MS/O 分析はこのうち 3 名（男性 1 名, 女性 2 名）で実施した. なお, GC-MS/O 分析の適切なスニッフィングには経験を要するため, 日常的に GC-MS/O 分析を行っている熟練したパネルで行った.

官能評価にあたっては，被験者に対し，試験内容や試験中の途中辞退も可能であることを文書および口頭により説明し，試験参加の同意を得て実施した．

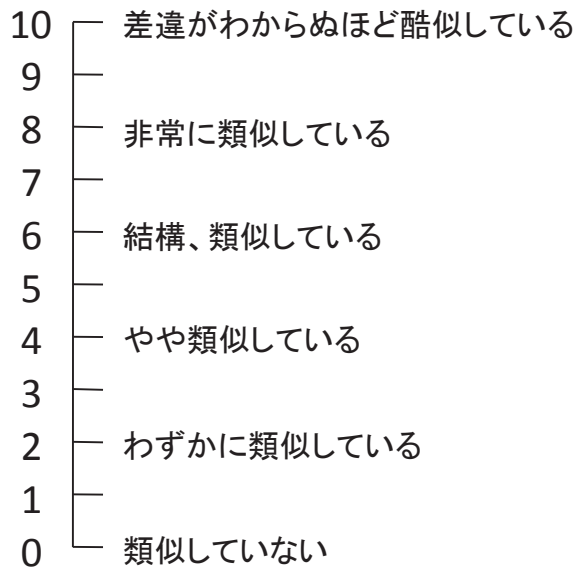


Fig.2-3 類似度評価指標[2.9]

2.3.3 Tenax 臭の作製

Tenax 臭の作製に用いる Tenax TA（60/80 mesh；ジーエルサイエンス）は，単一ロットのものを用いた．約 150 mg の Tenax TA を充填した外径 6 mm，内径 4 mm のガラス管に N_2 ガスを 70 mL/min で通気し，280℃で加熱し，予備コンディショニングを行った．5 時間経過時より放出ガスを容積 20 L のバッグがほぼ一杯になるまで封入し，原臭として用いる Tenax 臭とした（なお，5 時間経過後でもコンディショニングが不十分なため，Tenax 臭は発生している）．得られた Tenax 臭は，「焦げた」，「ツーンとする」，「ナッツ様」などの特徴臭気を有していた．また，同一のコンディショニング条件で作製したガスは，一定のにおい質であること，さらに，同一条件で分析すると成分濃度に再現性が得られることを予備検討により確認しており，標準試料として適当であると判断した．

2.3.4 Tenax 臭分析条件の最適化試験

2.3.3 項で作製した Tenax 臭について，試験①～③の検討を行った．

2.3.4.1 試験① 加熱脱着条件検討

TD-GC-MS/O 分析に用いるものと同じ吸着管の下流側にポンプと積算流量計を接続し，室温（25±3℃）下において試料臭気（Tenax 臭）を流量 0.3 L/min でガス量 1 L を吸着管に濃縮した．なお，この条件で吸着剤の破過が起きないことは予備検討において確認した．次に，Fig.2-4 に示した通り，TD-GC-MS/O 装置の加熱脱着部に見立て，一定温度に調整した加熱炉に臭気を濃縮した吸着管を設置し，加熱により吸着管から脱着したにおい成分をバッグに捕集できるよう，吸着管の下流側にフレックサンプラー（1F）を装着した．吸着管に窒素ガスを流量 50 mL/min で 20 分間通気し，脱着ガス 1 L をバッグに捕集した．6 名のパネルにより得られた脱着ガスと Tenax 臭のにおいを比較し，におい質の類似度を評価した．加熱脱着温度によるにおい成分の変化を確認するため，加熱脱着は，吸着管に充填する吸着剤の最高使用温度である 350℃より開始し，50℃ずつ温度を下げながら，300, 250, 200 および 150℃の 5 水準の温度で実施した．官能評価の結果，類似度が最も高い温度を最適条件とした．なお，類似度が低くなる原因としては，加熱脱着時のにおい成分の変質やにおい成分の脱着不足などが考えられる．

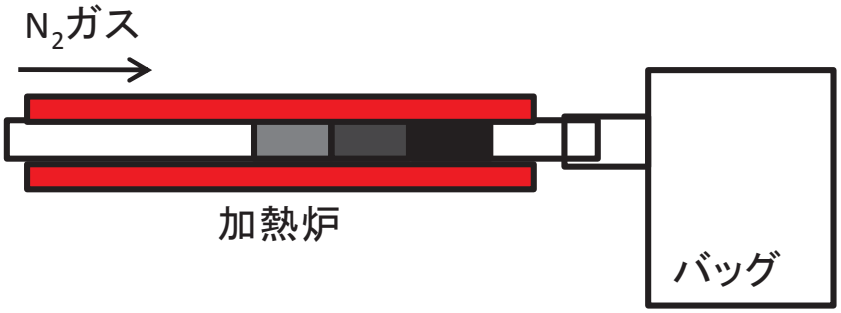


Fig.2-4 試験①の方法

2.3.4.2 試験② 分析条件検討

TD-GC-MS/O 分析装置の加熱脱着温度を試験①で最適化した温度に設定した. また, 装置内で高温になる部分(加熱脱着ガス搬送用トランスファーライン, クライオフォーカス部, カラムオーブン, スニッフィングラインおよび MS トランスファーライン)についても, 加熱脱着温度を超えないよう, 最高温度を試験①で最適化した温度以下に設定した. 分離カラムは, Tenax 臭の TD-GC-MS/O 分析の場合と同一品を使用した. この条件でまず, 吸着剤を充填していない吸着管(空のガラス管)について TD-GC-MS のブランク分析を行った. この際, 分析中にスニッフィングポートから放出される全てのガスをバッグに捕集し, 捕集されたガスのにおいを嗅ぎ, 装置由来のブランク臭の有無を確認した. スニッフィングポートとバッグの接続は, ガスが接続部から漏洩しないように外径 6 mm のガラス管と内径 5 mm のシリコーンチューブを用いて行った. なお, シリコーンチューブは揮発成分の吸着性が高いため, 放出ガスとの接触面積を極力少なくした. なお, 本報では, スニッフィングポートからバッグに捕集する操作を再捕集, 再捕集されたバッグ内のガスを再捕集ガスと表記する.

次に, 2.3.4.1 項と同様の方法で, 吸着管に Tenax 臭を 1.5 L 濃縮した. この吸着管を TD-GC-MS 分析し, 保持時間 10～40 min の 30 分間にスニッフィングポートから放出される全てのガスを再捕集し, このガスと Tenax 臭のにおいを比較してにおい質の類似度を評価した. この際, スニッフィングポートと MS の流量分岐比が 2:1 であるため, 脱着した Tenax 臭成分のうち約 67%がスニッフィングポートから放出されることになる. また, スニッフィングポートから放出されるガス流量が約 32 mL/min(内訳:カラム流量 1.7 mL/min, メイクアップガス流量 30 mL/min)であり, 全量捕集時の捕集時間が 30 min であることから, 再捕集ガスバッグには約 1 L のガスが封入される. そこで, 臭気濃度が原臭とできるだけ近似するよう, Tenax 臭の吸着管への濃縮量は 1.5 L とした.

本報では, 試験①で決定した温度条件が最適であることを確認するため, この温度に加え, 上下 50℃ずつ変化させた計 3 水準について再捕集ガスを作製

し, パネル 6 名によりにおい質の類似度を評価した.

2.3.4.3 試験③ 特定成分の感知時間の検証

試験②で最適化された分析条件に設定し, 3 名のパネルにより Tenax 臭の TD-GC-MS/O 分析を行った. これにより, においを感知する保持時間(以下, 感知時間)を特定した. 感知時間を特定後, 再度 TD-GC-MS 分析を行った. この際, 特定された感知時間にスニッフィングポートから放出したガスのみを再捕集したガス(A)と, 感知時間以外の時間帯にスニッフィングポートから放出したガスを全て再捕集したガス(B)を, 切り替えタイミングに合わせてバッグを取り替えることにより作製した. これらの再捕集ガスと全量再捕集ガスのにおいをパネル 6 名により比較し, におい質の類似度を評価した. なお, 再捕集ガス A と再捕集ガス B の捕集時間はそれぞれ約 3 min と約 27 min のため, バッグに捕集されるガス量はおおよそ 100 mL と 860 mL となる. これに対し, スニッフィングポートから放出されるガス量は 1 L であることから, 無臭空気を再捕集ガス A のバッグには 900 mL を, 再捕集ガス B のバッグには 140 mL を追加充填し, 全量を 1 L として臭気濃度を近似させ, 類似度評価を行った.

感知時間に放出する成分のみを再捕集したガス A の類似度が低い場合は, 特定した感知時間の精度が低い可能性があるため, スニッフィングパネルの変更や再分析などの対策を講じた. 類似度が高い場合は, 特定した感知時間が適当であると考えられるため, におい感知時間におけるマススペクトルから, におい成分の定性を試みた. 定性された成分のにおいを確認し, 成分の妥当性を評価した.

2.4 結果と考察

2.4.1 加熱脱着ガスのにおい評価

Fig.2-5 に, Tenax 臭を濃縮した吸着管を, 異なる温度で加熱して脱着したガスについて原臭とのにおい質の類似度を評価した際の, パネル 6 名の評点の

平均値(左)と標準化変量(右)を示した. 官能評価の結果, 加熱脱着温度によりにおいが変化することがわかり, 加熱脱着温度250℃の時が最も評点が高く, 類似度(平均)は 6.3 であった. ここで, パネルにより類似度評点の幅が大きかったことから, 各パネルの評点について標準化(正規化)を行い, 加熱温度と類似度の傾向の確かさを検証した. 各パネルの評点の平均値を0, 標準偏差 1 となるように標準化変量を算出し, 温度ごとに標準化変量を平均した結果をFig.2-5(右)に示した. この操作を行っても類似度の傾向に変化は認められなかった.

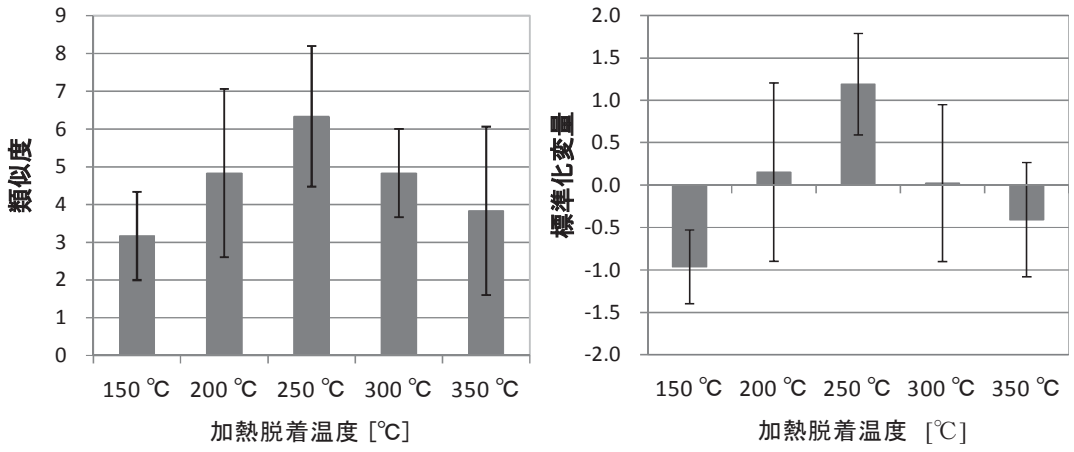


Fig.2-5 加熱脱着温度と類似度の関係

(左:類似度, 右:標準化変量)

2.4.2 全量再捕集ガスのにおい評価

TD-GC-MS/O の加熱脱着温度および装置内の最高温度を 250℃に設定し, ブランク臭を官能評価したところ, ほぼ無臭であることが確認できたため, 装置に由来する汚染物質の影響は無いと判断した. 次に, Tenax 臭の加熱脱着温度は 250℃が最適であることを確認するため, 加熱脱着温度を含めた装置内最高温度を, 200, 250 および 300℃の 3 段階に設定し, それぞれ全量再捕集を実施した. これらの再捕集ガスについて, 原臭とのにおいの類似度評価を行

った. Fig.2-6 にパネル 6 名の評点の平均値(左)と標準化変量(右)を示した.

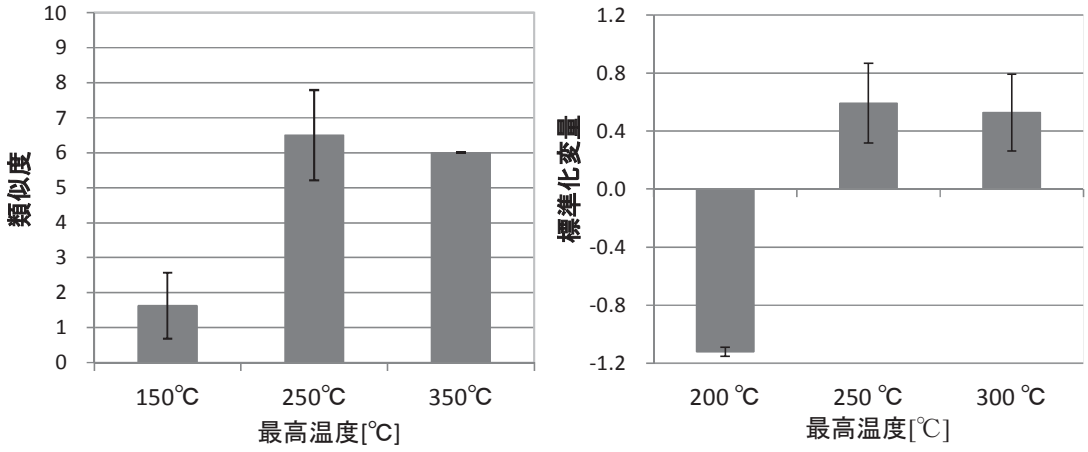


Fig.2-6 装置内最高温度と類似度の関係

(左:類似度, 右:標準化変量)

その結果, 試験①の結果ほど顕著な差は現れなかったが, 加熱脱着温度 250℃のガスが類似度(平均)6.5 と最も高かったことから, 250℃が最適温度であると確認された. また, 加熱脱着温度 300℃のガスも類似度(平均)が 6 と比較的高い値が得られた. 加熱脱着ガス作製時は, 加熱脱着温度に調整してある加熱炉に吸着管を設置するのに対し, 分析時は吸着管を設置後に昇温(12℃/sec)を開始するため, 吸着管の昇温速度が若干緩やかであったことが一因と推測された. 一方, 加熱脱着温度 200℃の類似度が 1.6 と著しく低かった. これは, 装置内での吸着が主要因であると推定された. 以上の検討の結果, 試験②を実施することにより, 分析装置内における臭気を変質の有無を確認できることがわかった.

2.4.3 TD-GC-MS/O 分析による成分特定

前項までの最適化に基づき, 加熱脱着温度および装置内の最高温度を 250℃に設定し, Tenax 臭の TD-GC-MS/O 分析を 3 名のパネルにより行った.

各パネルは, スニッフィングにおける臭気強度を 0～4 の 5 段階で評価した. 分析の結果, 2 名以上がにおいを感知した時間とその時のにおい質を Table 2-2 に, GC-MS/O クロマトグラムを Fig.2-7 に示した. 本研究では, これらの成分のうち, 3 名とも感知した 12 成分(○印)をにおいの主成分とし, 再捕集ガスの官能評価を行った.

Table 2-2 Tenax 臭の TD-GC-MS/O 分析結果

Start Time [min]	End Time [min]	コメント	強度 (0-4)			全員感知	No.
			A	B	C		
15.9	16.0	溶剤	3		2		
17.7	17.9	溶剤	3	3	3	○	1
18.6	18.8	溶剤, 青臭い	3	3	2	○	2
19.8	19.9	金属		3	2		
21.0	21.3	草+埃, 原臭に含有	3	3	2	○	3
22.1	22.3	焦げ, 香ばしい, 埃	3	3	1	○	4
23.6	23.7	甘い, 石鹸, 溶剤？	3	3	2	○	5
24.1	24.2	甘い, 良い, 石鹸	3	3	2	○	6
25.6	25.8	甘い, 焦げ, 金属	3	2	2	○	7
25.9	26.3	嫌な, 苦い, 焦げ, 甘焦げ、焼菓子	3	3	2	○	8
26.9	27.0	木, アーモンド, カメムシ	3	3	2	○	9
27.1	27.3	埃, 原臭に含有, 埃, 加齢臭	2	2	2	○	10
27.8	28.0	スカッ, 草, 良い	3	3	2	○	11
28.0	28.2	カブトムシ	3	3	2	○	12
28.5	28.7	乾いた, 薬	3		2		
					Total	12	

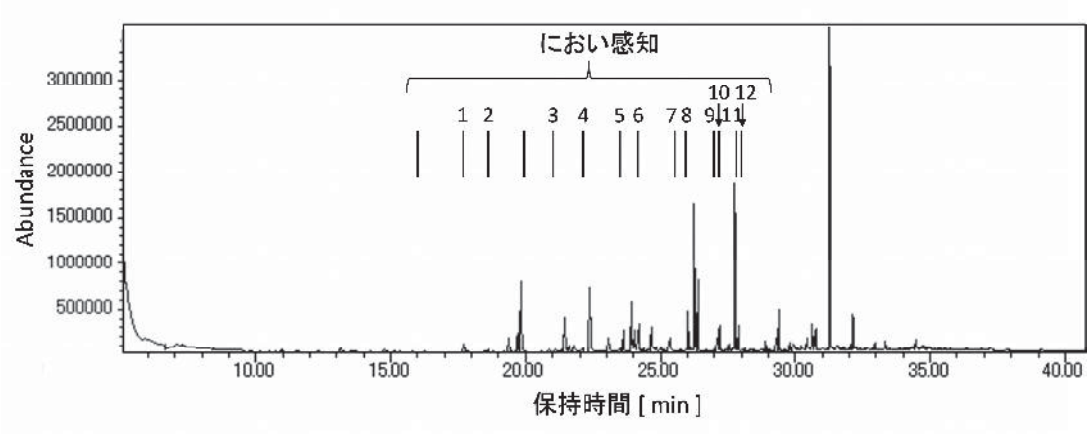


Fig.2-7 Tenax 臭の TD-GC-MS/O クロマトグラム

においの主成分と考えられた12成分を感知した時間帯にスニッフィングポートから放出したガスのみを再捕集した特定成分再捕集ガスに，無臭空気 900 mL を追加充填してガス量を 1 L にしたもの（A）と，それ以外の時間帯に放出したガスを全て再捕集した非特定成分再捕集ガスに，無臭空気 140 mL を追加充填してガス量を 1 L にしたもの（B）を作製した．全量再捕集ガスを基準臭気とし，これに対する再捕集ガス A，B の類似度を評価した結果を Fig.2-8 に示した．この結果，類似度（平均）は A が 6.2，B が 2.8 となり，A の類似度が高かったことから，12 成分で Tenax 臭を概ね表現できると考えられた．これより，TD-GC-MS/O 法により特定したにおい主成分の妥当性を，試験③により確認できることがわかった．

次に，12 成分それぞれのマススペクトルについて，Wiley スペクトルライブラリより定性を試みた．定性された候補成分の中で，試薬を入手できたものについて，試薬のにおいとスニッフィングで感知したにおいを比較した．その結果，Table 2-3 に示した 12 成分中 7 成分が同定された．

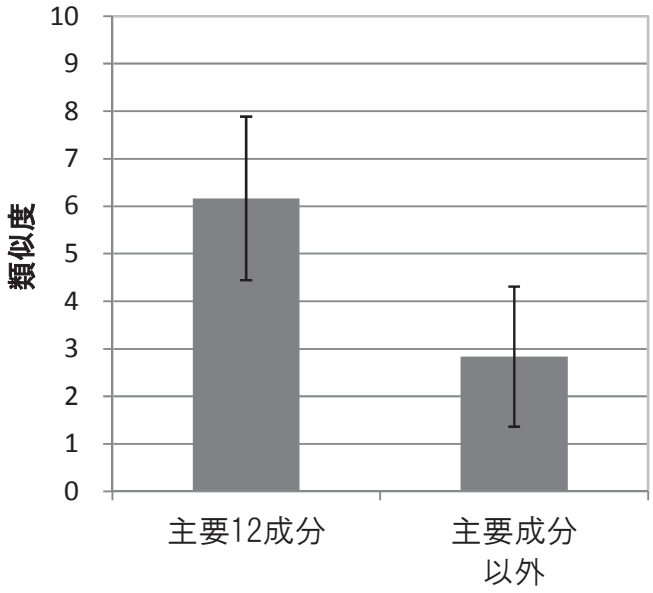


Fig.2-8 再捕集ガスの類似度

Table 2-3 Tenax 臭の主要成分

No.	Start Time [min]	End Time [min]	成分名
1	17.7	17.9	toluene
2	18.6	18.8	hexanal
3	21.0	21.3	ethynyl benzene
4	22.1	22.3	unknown
5	23.6	23.7	6-methyl-5-hepten-2-one
6	24.1	24.2	octanal
7	25.6	25.8	3-methoxy benzaldehyde
8	25.9	26.3	unknown
9	26.9	27.0	unknown
10	27.1	27.3	(2-methyl-1-propenyl) benzene
11	27.8	28.0	unknown
12	28.0	28.2	unknown

2.4.4 加熱脱着温度と同定された成分濃度に関する考察

2.4.1 項および 2.4.2 項の検討の結果, 加熱脱着温度によりにおいの類似度が変化し, 温度が 250℃より高い場合も低い場合も類似度が低くなった. Fig.2-9 に, 各温度条件における GC-MS クロマトグラムを示す. 250℃と 300℃ではほとんど検出ピークの大きさに差が無いのに対し, 200℃は特に保持時間 25 min 以降の成分ピークが著しく小さかった. 低温時の評価では, 臭気強度が弱かったため類似度評価が困難であったこと, 高温時の評価では, 臭気強度は充分であったものの, におい質の変質が感じられたことがパネルコメントより得られていた. さらに, 詳細ににおい変化の原因を推定するため, 2.4.3 項で同定された 7 成分に着目し, 加熱脱着温度と各成分の検出量の関係を調査した. 2.4.2 項で得られた 200, 250 および 300℃の各温度の GC/MS クロマトグラムから, 各成分のピーク面積をそれぞれ算出し, 定量を行った. このとき, トルエンは絶対検量線法で定量し, その他の成分は, MS のモル感度がトルエンと同等と仮定して濃度を算出した. 定量結果を Table 2-4 に示した.

No.10 を除くすべての成分で加熱脱着温度が低いほど検出量が低下しており, 特に 200℃と 250℃の間には顕著な差が認められた. これより, 加熱脱着温度 200℃では, におい成分の脱着効率が不十分であったことや装置内での吸着などにより, スニッフィングポートに十分な量のにおい成分が到達しなかったため臭気強度が弱くなり, その結果, 類似度が低く評価されたと推定した. また, 250℃と 300℃を比較すると, 定量値は若干 250℃の方が低濃度であるものの, におい質の違いが予想されるほどではなかった. また, Fig.2-9 のクロマトグラムを詳細に確認しても, 300℃のみで検出されたピークは認められなかった. これらの結果から, 高温時に類似度が若干低くなったのは, 主要におい成分 7 成分の熱分解に伴うにおい質変化ではなく, 他の成分の熱分解により新たな極低濃度のにおい成分が生成したことにより, におい質が変化したためと推定した.

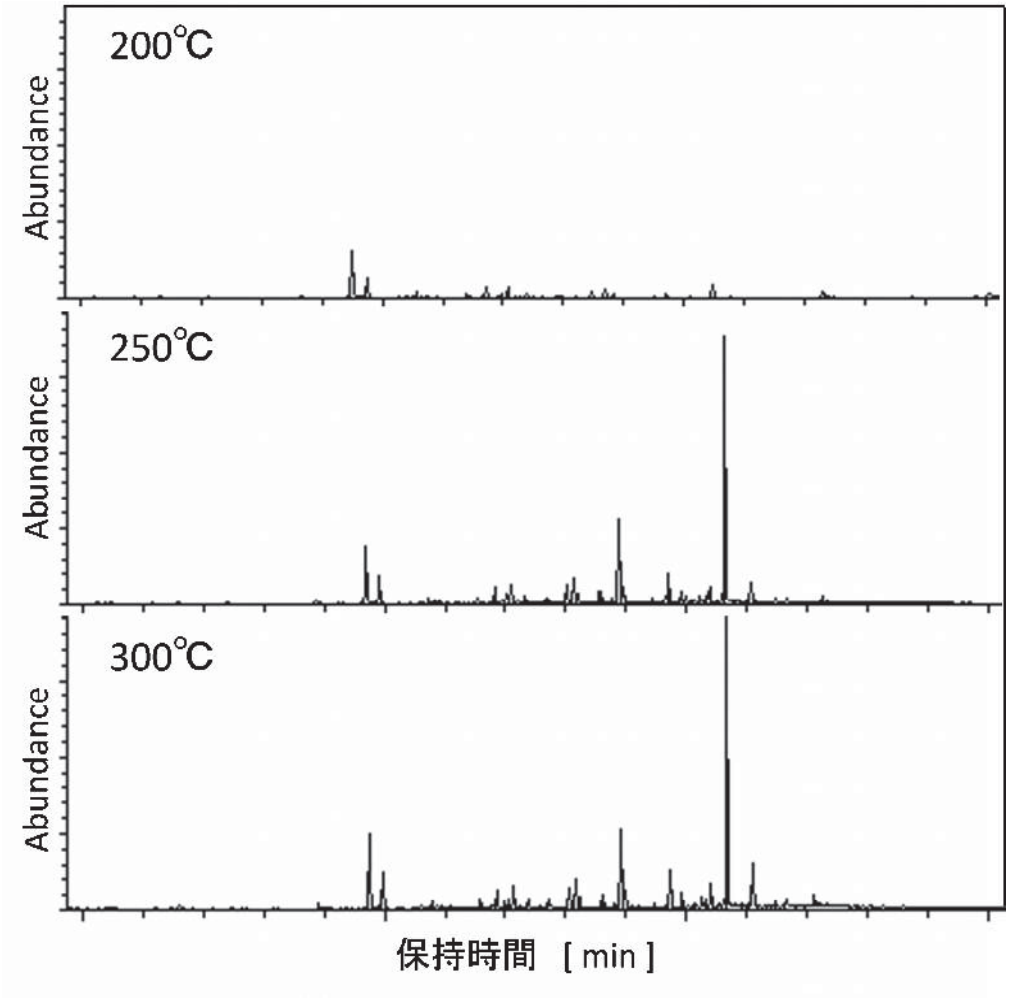


Fig.2-9 各温度条件における GC-MS クロマトグラム

Table 2-4 主要成分の定量結果

No.	Start time [min]	End time [min]	成分名	定量値 [ng]		
				200 °C	250 °C	300 °C
1	17.7	17.9	toluene	5.6	7.1	9.9
2	18.6	18.8	hexanal	0.9	1.7	2.0
3	21.0	21.3	ethynyl benzene	0.41	0.64	0.94
5	23.6	23.7	6-methyl-5-hepten-2-one	23	31	37
6	24.1	24.2	octanal	8	11	12
7	25.6	25.8	3-methoxy benzaldehyde	N.D.	0.032	0.038
10	27.1	27.3	(2-methyl-1-propenyl) benzene	0.07	0.25	0.23

以上の結果より，下記の手順で試験することにより，TD-GC-MS/O 法の分析条件を最適化できることがわかった．

ⅰ）試料臭気を一定量吸着管に濃縮し，Fig.2-4 に示した方法により一定の温度で加熱しながら不活性ガスを通気し，加熱脱着ガスを作製する（試験①）．この際，加熱温度は数水準で行う．これらの加熱脱着ガスと試料臭気の類似度を官能評価により求め，最も類似度が高い加熱温度を探索する．なお，試料臭気の濃縮量と加熱脱着されるガス量は同量とする．

ⅱ）ⅰで最も類似度が高くなる加熱温度を TD-GC-MS/O 装置内の最高温度に設定し，空のガラス管を TD-GC-MS 法で分析する．分析中にスニッフィングポートから放出する全てのガスをバッグに捕集する（ブランク臭）．捕集されたバッグのにおいが無臭であることを確認する．

ⅲ）ⅱと同条件で，試料臭気を TD-GC-MS 法で分析し，スニッフィングポートから放出するすべてのガスをバッグに捕集する．再捕集ガスの臭気と試料臭気の類似度を評価し，分析条件が適切であることを確認する（試験②）．

ⅳ）ⅱおよびⅲと同条件で，試料臭気を TD-GC-MS/O 法で分析し，におい主成分の感知時間を特定する．

ⅴ）再度同条件で TD-GC-MS 法で分析し，ⅳで特定されたにおい主成分の感知時間にスニッフィングポートから放出したガスのみをバッグに再捕集する．試料臭気と臭気濃度が近似するよう，無臭空気によりバッグ内ガスを希釈する．このガスと全量再捕集ガスの類似度を評価し，ⅳで特定されたにおい主成分の妥当性を評価する（試験③）．

なお，手順ⅰおよびⅲにおいて，加熱脱着温度によらず類似度が 6 未満となる場合には，分析用の吸着管や分析機器の再検討も考慮に入れる必要があると考えられる．

2.5 結言

本章では，Tenax 臭を用い，TD-GC-MS/O 法における分析条件の最適化方法について検討した．複合臭中のにおい成分は，構造や物性を個別に予測できないことが多いこと，およびスニッフィング時ににおいを感知してもにおい成分が MS の検出下限以下の濃度であればクロマトグラム上にピークとして現れないことなどの難しさがある（今回の分析では化合物 No.4 が該当）．そのため，作業過程においてにおい成分の変性・損失などに十分に注意しながら分析を進める必要がある．今回分析した Tenax 臭でも，加熱脱着温度が高すぎることによるにおい質変化が確認されており，分析条件の最適化の必要性が裏付けられた．一方，今回の実験では比較的高濃度の Tenax 臭を得るため，コンディショニング時間を 5 時間と短く設定したが，GC-MS クロマトグラム上にピークがほとんど検出されない状態となる 10 時間のコンディショニングを行っても，においが感知されることがあった．そのため，十分なコンディショニングができているかどうかは，人の嗅覚を用いて確認することが必要であると考えられる．

また，におい成分分析において，Aroma extract dilution analysis（AEDA）法などにより主要なにおい成分を絞り込む手法が多用されているが[2.10]，何成分まで絞り込めば分析目的と合致するのかを，今回報告した手法を応用して検討することも有用と考えられた．

第2章 参考文献

[2.1] Leila D.F., Gilles R., Jean P. R., Marilde T.B. : Aroma impact components of Brazilian Cabernet Sauvignon wines using detection frequency analysis (GC‐olfactometry), Food Chem., 107, 497-505 (2008).

[2.2] Deborah S. G., Maria R.B.F., Maria A.A.P.S., Natalia S.J., Gisele L.A. : Assessment of aroma impact compounds in a cashew apple-based alcoholic beverage by GC-MS and GC-olfactometry, LWT-Food Sci. Tech., 39, 373-378 (2006).

[2.3] David M., Saskia, M.R., Maarten, A.P., Louis, I. : Gas chromatography-olfactometry analysis of the volatile compounds of two commercial Irish beef meats, Talanta, 60, 755-764 (2003).

[2.4] Walling J. F., Bumgarner J.E., Driscoll D.J., Morris C.M., Riley A.E., Wright L.H. : Apparent reaction products desorbed from Tenax used to sample ambient air, Atmos. Environ., 20, 51-57 (1986).

[2.5] Heinz R., Patrick A.W., Christian S. : Comparison of Tenax TA and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air, Atmos. Environ., 25, 231-235 (1991).

[2.6] Clausen P.A., Knudsen H.N., Larsen K., Kofoed-Sorensen V., Wolkoff P., Wilkins C.K. : Use of thermal desorption gas chromatography–olfactometry/mass spectrometry for the comparison of identified and unidentified odor active compounds emitted from building products containing linseed oil, J. Chromatogr. A , 1210, 203-211 (2008).

[2.7] Joseph M. P., Thomas G. H., R.William Creekmore, James J. E., Coby S., Joseph L., Robert T. R. : The floral odour of Peltandra virginica

contains novel trimethyl-2,5-dioxabicyclo[3.2.1]nonanes, Phytochem., 31, 487-491 (1992).

[2.8] Sarah A. H., George M. R., Stephen G. W. : A method for reducing and evaluating blanks in Tenax air sampling cartridges, Atmos. Environ., 15, 905-908 (1981).

[2.9] 大迫政浩, 西田耕之助 : におい質パターンによる複合臭の評価方法の検討(第1報)ー基本臭の推定ー, 大気汚染学会誌, 25, 46-55 (1990)

[2.10] Magnus J., Bienvenido J., Peter S. : Comparison of key aroma compounds in cooked brown rice varieties based on aroma extract dilution analysis, J. Agric. Food Chem., 50, 1101-1105 (2002) など

第3章　検知管を用いた低級脂肪酸の高感度測定方法の開発

第3章　検知管を用いた低級脂肪酸の高感度測定方法の開発

3.1　緒言

低級脂肪酸は，1.2.6 項で述べたとおり，生活に深く関わっているにおい成分の 1 つである．低級脂肪酸は，新車時の車室内空気にはほとんど含まれていないが，食品や体臭という形態でユーザーが持ち込み，内装材に染み込むことにより，経年車の車室内臭（乗り込み臭，エアコン臭）の重要な構成成分となる．そのため，車室内臭を評価する上で，低級脂肪酸濃度を正確に評価することが必要である．しかし，低級脂肪酸の嗅覚閾値濃度は非常に低く（Table 1-1），車室内空気中の濃度もppbレベル以下と低い場合が多い．そのため，低級脂肪酸濃度の定量にはガスクロマトグラフ（GC）などの分析機器が用いられる[3.1]．分析機器は，成分ごとに分析でき，定量性も高いが，専門知識のほか，時間とコストが必要であり，現場で簡易に測定することは困難である[3.2]．そこで，現場で測定でき，低濃度の低級脂肪酸にも対応できる，検知管を利用した簡易な測定手法の開発を検討した．

本章では，低級脂肪酸が主要なにおい成分である，畜産現場の臭気に着目し，検討試料として用いた．畜産現場では，周辺環境への悪臭対策は重要な課題の一つである（Table 1-3）．家畜に対する苦情のうち，悪臭に関わるものが約 55%を占めており，主な原因は家畜排せつ物によるものと考えられる[3.3]．家畜排せつ物には，固形状，スラリー状および汚水状のものがあるが，固形状のものの多くはたい肥化処理されている[3.4]．たい肥化時には，低級脂肪酸やアンモニアをはじめとする悪臭成分が存在および発生するため，様々な消臭処理技術や脱臭剤が提案・利用されている．トヨタ自動車では，豚糞をたい肥化する際に問題となる悪臭を抑制する消臭剤「豚レスキュー」を開発し，トヨタルーフガーデンが製造・販売している[3.5]．豚レスキューは，微生物を活用した消臭剤であり，酪酸や吉草酸などの低級脂肪酸類やアンモニアを分解，低減する能力を持つ[3.6]．

予備調査の結果，たい肥化現場で発生する臭気中には炭素数 2～5 の低級脂肪酸が多く含まれており，そのうち，炭素数 4 および 5 の低級脂肪酸が特ににおいに寄与していることがわかった．さらに，環境省が実施した養豚場における実態調査においても，主に炭素数 4 および 5 の低級脂肪酸がにおいに寄与しており，それらの濃度が数 ppb オーダーであると報告されている[3.7]．そこで，本報では，炭素数 4 の n-酪酸と炭素数 5 のイソ吉草酸に着目して検討した．低級脂肪酸を測定することが可能な検知管は，光明理化学工業（株）やガステック（株）から発売されており，今回はガステックの検知管（型式：81L）を用いた．検知管 81L で測定できる最低濃度は，酪酸が 325 ppb，イソ吉草酸が 380 ppb とカタログに記載されている（2 回吸引時）[3.8]．一方，たい肥化現場で測定することを考慮すると，ppb オーダーを測定できることが望ましく，100 倍程度感度を向上させる必要がある．そこで，前処理として試料ガス中の低級脂肪酸を一旦固相吸着剤に濃縮し，それを加熱脱着して検知管に導入，測定する方法を検討した．測定イメージを Fig.3-1 に示す．

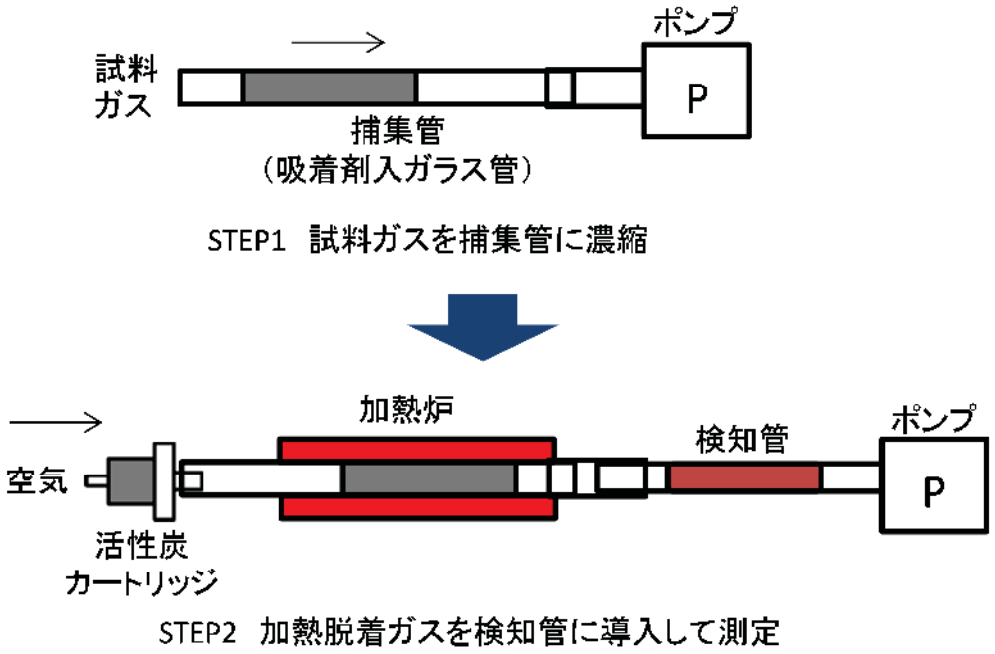


Fig.3-1　測定方法概要

分析目的の場合，捕集管を加熱脱着するガス（以下，キャリヤーガス）には，通常不活性ガスが用いられるが，現場で使用することを考慮し，周辺空気を活性炭により浄化して使用することを前提とした．また，ガスの吸引には流量調整が可能なポンプを用いることとし，ポンプから発生する成分が測定に影響しないよう，ガスの最下流側にポンプを設置することにした．ここで，本方法では，①低級脂肪酸の吸脱着性能が良く，キャリヤーガスに浄化空気を用いた時にも対応できる吸着剤種類の選定，②検知管の干渉ガスの影響の把握，③加熱脱着ガスの温度の変動や湿度の影響への対応方法，が課題であると考え，これらについて検討した．

3.2. 実験

固相吸着剤は，予備調査により C4 および C5 の低級脂肪酸を十分に吸着できることが確認されている，Tenax TA（ジーエルサイエンス），2 層 Carbon（Carbopack C と Carbopack B；Sigma-Aldrich），Carbopack Y（Sigma-Aldrich），Carbopack F（Sigma-Aldrich）および石英担体（ジーエルサイエンス）の 5 種類を選択した．吸着剤は全て粒径 60/80 mesh のものを用い，外径 6 mm，内径 4 mm，長さ 178 mm のガラス管に 10 cm 充填して捕集管として使用した．それぞれの吸着剤の特徴を Table 3-1 に示す．本報では，吸着剤①～⑤の各吸着剤を充填したガラス管を，それぞれ捕集管①，②，③，④および⑤と表記する．

Table 3-1　検討した吸着剤一覧

記号	吸着剤種類	特性、用途
吸着剤①	TenaxTA	2,6-diphenyl-p-phenylene oxideをベースにした弱酸性のポーラスポリマービーズ。中～高沸点成分を対象とした加熱脱着ガスクロマトグラフ分析に多用される吸着剤。
吸着剤②	2層Carbon	グラファイトカーボンブラック系のCarbotrapC、CarbotrapBの2層マルチベッド吸着剤。中～高沸点成分を対象とした加熱脱着ガスクロマトグラフ分析に使用される。
吸着剤③	CarbopackY	グラファイトカーボンブラック系の吸着剤。高沸点成分を対象とした加熱脱着ガスクロマトグラフ分析に使用される吸着剤。
吸着剤④	CarbopackF	グラファイトカーボンブラック系の吸着剤。高沸点成分を対象とした加熱脱着ガスクロマトグラフ分析に使用される吸着剤。
吸着剤⑤	石英担体	ガスクロマトグラフのパックドカラムに用いる充填剤の担体として使用される。加熱脱着ガスクロマトグラフの吸着剤としては一般には使用しない。

臭気を封入する無臭バッグには，ポリエチレンテレフタレート製のフレックサンプラー（1F，20F; 近江オドエアーサービス）を用いた．試料臭気を捕集管に濃縮する際に使用するポンプには，小型空気吸引ポンプ　MP-Σ100H（柴田科学）を，濃縮ガス量を計量する積算流量計には，DC DRY テストガスメータ DC-1C（シナガワ）を，加熱脱着時に使用するポンプには，GSP-300FT-2（ガステック）を用いた．

評価に用いる低級脂肪酸は，n-酪酸およびイソ吉草酸（和光純薬の特級試薬）を，各 200 ppm の混合水溶液に調製して用いた（以下，脂肪酸混合液）．干渉ガスを評価するための二酸化窒素ガスは，1%ガス（N_2 ベース，ジャパンファインプロダクツ）を，また，二酸化硫黄ガスは，2%ガス（N_2 ベース，ジャパンファインプロダクツ）を，いずれも浄化空気で希釈して用いた．アンモニアガスは，アンモニア水（28～30%，和光純薬）を気化させ，浄化空気で希釈して用いた．干渉ガス評価用の検知管には，二酸化窒素用の 9L（ガステック），二酸化硫黄用の 5Lb（ガステック）およびアンモニア用の 3L（ガステック）を用いた．

加熱脱着ガス中の低級脂肪酸量を測定する際に使用した加熱脱着

GC-MS システムには，加熱脱着装置（TDS2 ； Gerstel）と加熱脱着ガス冷却濃縮装置（CIS4 ； Gerstel）を装着した GC-MS（6890N-5973N; Agilent Technologies）を用いた．分離カラムは溶融シリカキャピラリーカラム DB-1（60 m 0.32 mm i.d. 1 μm; Agilent Technologies）を使用した．

3.3 結果と考察

検知管の仕様として，ガス温度により指示値が変動すること，アンモニアや二酸化硫黄などの干渉ガスの影響を受けることが取扱説明書に記載されており，さらに検知管内で結露が発生すると正確に測定できないことが予備実験によりわかっている[3.8]．そこで，低級脂肪酸を濃縮する吸着剤の選定，干渉ガスの吸着剤への濃縮率，加熱脱着ガスの温度の変動や湿度の影響への対応方法について以下の通り検討し，測定方法の最適化を試みた．次に，検討した方法がガス試料に適用できることを確認するため，まず，低級脂肪酸の混合ガスを用い，濃縮ガス量と検知管指示値の関係を調べた．さらに，夾雑成分を多く含有する実試料相当のガスとして，たい肥化途中の豚糞のヘッドスペースガスを用い，実試料への本方法の適用可能性を検討した．

3.3.1 吸着剤の選定

3.3.1.1 ブランク確認

キャリヤーガスに浄化空気を用いた際，吸着剤から発生するブランク成分が検知管測定値に影響を与えることが懸念される．そこで，5 種類の吸着剤について，キャリヤーガスに空気を用いた時の吸着剤のブランクを，検知管を用いて確認した．捕集管①～④は，窒素ガスを通気させながら加熱することにより，また，捕集管⑤は，メタノールと純水を用いて洗浄した後，窒素ガスを通気させながら加熱することにより，それぞれ十分にコンディショニングしたものを用いた．Fig.3-1 の STEP2 に示した方法で，活性炭カートリッジにより浄化した空気を通気させながら各捕集管を加熱し，10 分間経過時における検知管指示値を読み

取った.

その結果, 捕集管②～⑤の検知管は変色しなかったが, 捕集管①（Tenax TA）の指示値は 4 ppm であった. そこで, 捕集管①については, 加熱脱着ガスを窒素ガスに変更して同様の検討を行ったところ, 検知管は変色しなかった. このことから, 酸素を含有する空気で Tenax TA を加熱したことにより, 吸着剤の酸化分解が促進され, 検知管で検出されるブランク成分が発生したと考えられた. 以上より, Tenax TA は本方法の吸着剤に適さないことがわかった.

3.3.1.2　Carbon 系捕集管の脱着効率

3.3.1.2.1　Carbon 系捕集管の脱着挙動

現場で加熱脱着をすることを考慮すると, 安全面と装置の断熱コストの関係から, より低い温度で低級脂肪酸を脱着できることが望ましい. そこで, 3 種類の Carbon 系捕集管（②～④）について, 低級脂肪酸の加熱脱着特性の違いを明らかにするため, 脂肪酸混合液を用いて脱着効率を調べた. その手順を以下に, 分析条件を Table 3-2 に示す. 加熱脱着温度は 200～380℃の範囲で行った.

1）コンディショニング済みの捕集管に窒素ガスを流速 70 mL/min で通気させながら, 脂肪酸混合液をマイクロシリンジで 1 μL 注入・気化させ, 捕集管に低級脂肪酸を吸着させる.

2）1)の捕集管を, 加熱脱着 GC-MS により分析する.

3）n-酪酸とイソ吉草酸のフラグメントイオンである *m/z* 60 に着目してマスクロマトグラムを観測し, 各成分のピーク面積を算出する.

Table 3-2　加熱脱着 GC-MS 分析条件

加熱脱着装置	加熱脱着温度	200～380°C
	加熱脱着時間	10 min
	ガス種，流量	He，45 mL/min
	トランスファーライン温度	280°C
クライオフォーカス部	トラップ温度	-150°C
	インジェクション温度	200～280°C
GC	インジェクションモード	スプリットモード（10:1）
	オーブン温度	40°C（5 min）→4°C/min→80°C →10°C/min→280°C（10 min）
	カラム流量	2.6 ml/min
MS	イオン化モード	EI 70 eV
	スキャン幅	m/z　29～400
	スキャン速度	4 scans/ second

各捕集管の加熱脱着温度と成分ごとのピーク面積の関係を Fig.3-2 に示す．なお，各成分の着目イオンにより感度が異なるため，各着目イオンのピーク面積の最大値を 100 とし，脱着比率として示した．

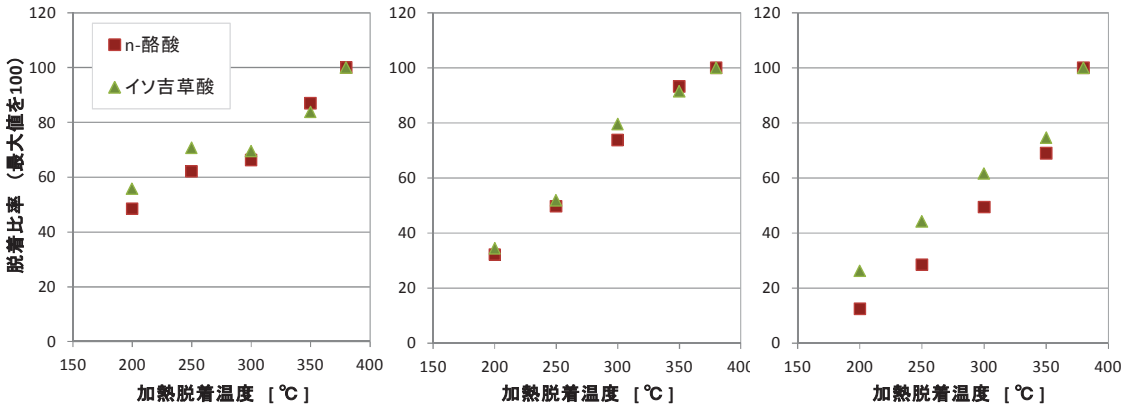


Fig.3-2　Carbon 系 3 種の加熱脱着温度と脱着効率の関係

（左から捕集管②，捕集管③，捕集管④）

Fig.3-2 より, 捕集管の種類によらず, 加熱脱着温度が高いほど脱着効率が高くなる傾向が認められた. また, 3 種類の中では捕集管②が最も低温時の脱着効率が高いものの, どの捕集管も 350℃では全量脱着できておらず, 3 種類の捕集管の脱着特性に大きな差はないことがわかった. そこで, Carbon 系捕集管の代表として, 2 層 Carbon(捕集管②)を用いて検討を進めた.

3.3.1.2.2 2 層 Carbon の脱着効率

捕集管を繰り返し使用するためには, 加熱脱着により低級脂肪酸を全量脱着できることが望ましい. そこで, 吸着した低級脂肪酸の全量を280℃で全量脱着できることが分かっている Tenax TA 捕集管と, 捕集管②を用いて脱着効率を比較した. 測定方法は前項と同様とし, 捕集管②の加熱脱着温度は 380℃で行った. その結果, Tenax TA 捕集管の脱着量を 100%とすると, 捕集管②では n-酪酸は 91%, イソ吉草酸は 87%と, いずれも全量脱着ができていないことがわかった.

3.3.1.3 石英担体の脱着効率

石英担体(捕集管⑤)について, 低級脂肪酸の加熱脱着効率を3.1.2.1 項と同様の方法で調べた. 石英担体の加熱脱着温度は, 100, 200, 250, 300 および 350℃の 5 水準とした. 前項と同様に, Tenax TA 捕集管の脱着量を 100%とした脱着効率を Fig.3-3 に示す.

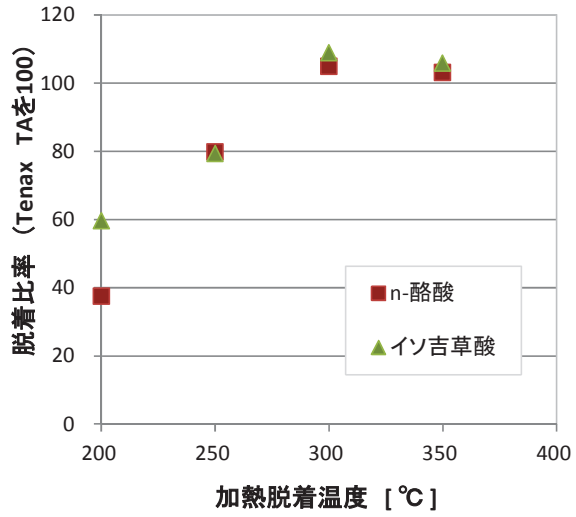


Fig.3-3 捕集管⑤の加熱脱着温度と脱着効率の関係

これより，捕集管⑤も Carbon 系捕集管と同様，加熱脱着温度が高いほど低級脂肪酸の脱着効率が高くなる傾向が認められた．また，300℃および 350℃の脱着効率は2成分とも Tenax TA 捕集管と同等であり，300℃以上であればほぼ全量を脱着できることがわかった．これらの結果から，石英担体が本目的の吸着剤として最も適していると考えられ，以下の検討は石英担体を用いて行った．

3.3.2 干渉ガスの濃縮率

検討に用いた検知管 81L は，脂肪酸類以外に，塩素，二酸化硫黄，二酸化窒素にも応答し，アンモニアが共存すると応答強度が低下するため，これらが干渉ガスとして作用する[3.8]．すなわち，試料ガスにこれらの成分が含まれていると検知管の測定精度が低くなることが懸念されるため，干渉ガスの石英捕集管への濃縮率を調べた．入手できた二酸化硫黄，二酸化窒素およびアンモニアについて，約 2 ppm に希釈したガスを調製し，以下の方法で濃縮率を測定した．なお，濃縮時の流量は，石英担体への吸着性能が確保でき，電池式ポンプで制御可能な 0.5 L/min とし，加熱脱着時の流量は，検知管評価が可

能で, ポンプで制御可能な 50 mL/min とした.

1)20 L の無臭バッグを 3 枚準備し, それぞれ二酸化硫黄ガス, 二酸化窒素ガスおよびアンモニアガスを上記の濃度に調製して各 20 L ずつ封入する.
2)バッグ内の各干渉ガス濃度をそれぞれ対応する検知管により測定する.
3)コンディショニング済みの石英捕集管に, 1)のバッグ内のガスを流量 0.5 L/min で 10 L 通気させる.
4)300℃に設定した加熱炉に石英捕集管を設置し, 浄化空気を 50 mL/min で 10 分間通気させる. このとき, 石英捕集管の下流側に濃縮した干渉ガスに対応した検知管を接続し, 加熱脱着ガスを全量検知管に通気させ, 検知管指示値を読み取る.

バッグ内の初期濃度を検知管で測定したところ, 二酸化硫黄が 2.4 ppm, 二酸化窒素が 2.2 ppm, アンモニアが 2.2 ppm(いずれも吸引ガス量 100 mL)であった. これらのガスを石英捕集管に 10 L(100 mL の 100 倍量)通気させ, 加熱脱着した場合, 濃縮・加熱脱着率を 100%と仮定すると, 二酸化硫黄が 240 ppm, 二酸化窒素およびアンモニアが 220 ppm となる.

実測したそれぞれの検知管指示値は, 二酸化硫黄は 0.1 ppm 未満, 二酸化窒素は未検出, アンモニアは 1 ppm となり, 各干渉ガスの濃縮・加熱脱着率は, 二酸化硫黄が 0.042%未満, 二酸化窒素が 0%, アンモニアが 0.45%と, いずれも極めて低いことがわかった. この結果より, 干渉ガスを含有している試料ガスであっても, 本捕集管を用いて濃縮分析を行うことにより, 干渉ガスの影響をほとんど除去して測定することが可能であると考えられる.

3.3.3 温度の変動および湿度の影響への対応

検知管は, ガス温度により指示値が変動し, また, 検知管内で結露が発生

すると正確に測定できない. そこで, 加熱脱着ガスの温度の変動や湿度の影響に対応するため, 捕集管と検知管の間に経路を挟む方法を検討した. 今回, 加熱脱着温度を約 300℃としたため, 捕集管直後の加熱脱着ガス温度は200℃を超えた. そこで, 捕集管と検知管の間に冷却部分を配置することにした. 予備調査として捕集管を加熱し, 加熱部からの距離とガス温度との関係を調べた. その結果, 長さを 9 cm としてもガス温度は 31℃で, 室温(29℃)までは低下しなかった. 原因は, ガラス管内を通過するガスの流れが層流になり, ガラス壁面付近は室温程度まで冷却されるが, 中心部分は冷却されにくいためと推定した. ガス全体を冷却する方法として, 径の異なる容器(例:ミキシングチャンバー)を使用する, ガラス管内に撹拌材料(例:ガラスウール)を挿入する, 管を曲げる(曲管を使用する), などが考えられる. 今回は, ガスの滞留部が少なく, 加熱脱着ガス中の低級脂肪酸が吸着しにくいと推定される, U 字管構造の曲管を採用した. 捕集管の下流側に流路長約 12 cm の U 字管が接続された, U 字管付き捕集管(吸着剤充填部:内径 6 mm×長さ 12 cm)を新たに製作した. これを用いて捕集管部を加熱して U 字管出口の温度を測定したところ, 室温(29℃)まで冷却できることがわかった. これより, 検知管に導入するガスの温度は周辺空気とほぼ同じと考えられるため, 検知管指示値を周辺空気の気温で補正することができる[3.8].

また, 試料ガス中には一定量の水分が含まれているため, 捕集管には水分も一定の割合で保持される. そのため, 加熱脱着開始直後に捕集管内の水分が急激に放出される. その際, 検知管内で結露が発生すると, 正確な測定ができなくなる. そこで, 捕集管から放出された水分のガラス管内での挙動を調べた. 吸着剤の下流側部分にシリンジで純水を 10 μL 滴下し, 加熱炉で加熱した結果, 以下の挙動が観察された.

・捕集管内の水は短時間で蒸発し, 捕集管直後のガラス管内に大量の結露が発生した.

・加熱を続けると，徐々に結露部が下流側に移動した．移動とともに，結露量も徐々に減少した．
・一定の距離（約 8 cm）以上になると結露は目視で確認できなくなった．
・目視で確認できなくなるまで，約 5 分程度要した．

上記の挙動から，捕集管と検知管の間に U 字管を挟むとともに，加熱脱着時間を 5 分以上に設定することにより，結露に対応できることがわかった．

以上の検討結果より，測定条件を以下のように設定した．

・吸着剤には石英担体を使用する．
・温度変動や水分の影響に対応するため，U 字管を捕集管と検知管の間に設置する．
・濃縮時の流量は 0.5 L/min とする．
・温度 300℃，流量 50 mL/min で 10 分間加熱脱着する．
・指示値は周辺環境温度で補正する．

3.3.4　低級脂肪酸混合ガスに対する本測定方法の適用可能性

低級脂肪酸混合ガスを用い，濃縮ガス量と検知管指示値の関係を調べた．石英担体を充填した U 字型石英捕集管を，メタノールと純水で充分に洗浄したのち，窒素ガスを通気させながら加熱してコンディショニングした．この U 字型石英捕集管を用い，低級脂肪酸混合ガスの濃縮ガス量と検知管指示値の関係を確認した．手順を以下に，サンプリングおよび検知管測定時の模式図をそれぞれ Fig.3-4 および Fig.3-5 に示す．なお，シリカゲルカートリッジは加熱脱着ガスの除湿のため，活性炭カートリッジは加熱脱着ガスの浄化のために用いた．

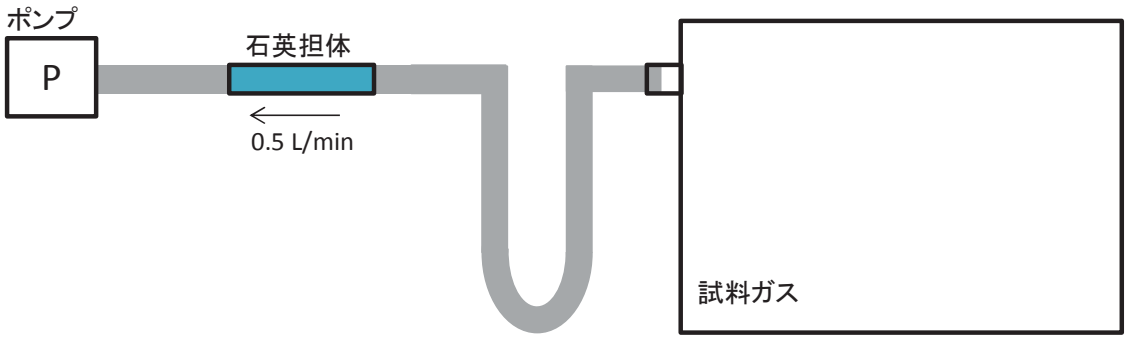


Fig.3-4　試料ガス濃縮時の模式図

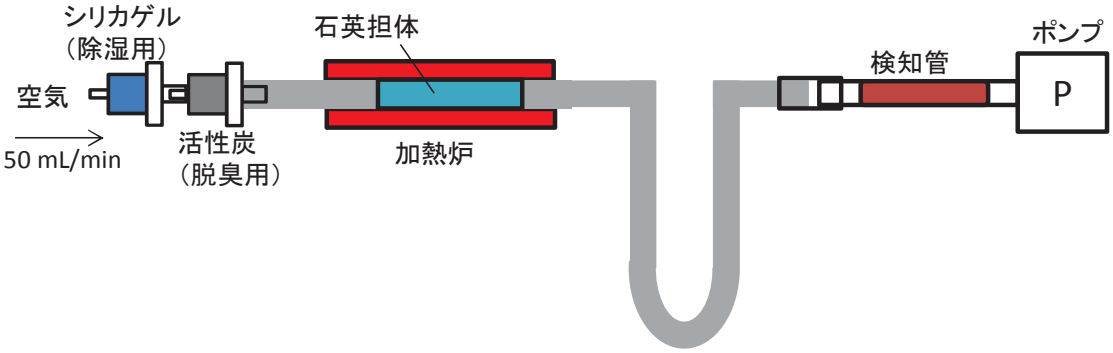


Fig.3-5　加熱脱着－検知管測定時の模式図

1）洗浄した 20 L 無臭バッグに窒素ガスを 20 L と脂肪酸混合液を一定量注入する.

2）4 時間放置し, バッグ内の液体を気化させる（低級脂肪酸混合ガス）.

3）バッグと U 字型石英捕集管を接続し, ポンプを用いてバッグ内のガスを流量 0.5 L/min で一定量吸着させる（Fig.3-4）.

4）U 字型石英捕集管の上流側にシリカゲルカートリッジと活性炭カートリッジを接続し, 下流側に検知管とポンプを接続する. 石英担体充填部を加熱炉で 300℃に加熱し, 同時にポンプを用いてキャリヤーガスとして浄化空気を U 字型石英捕集管に流量 50 mL/min で導入し, 加熱脱着ガスを検知管に 10 分間通気させる（Fig.3-5）.

5）検知管指示値を読み取る.

低級脂肪酸混合ガスの濃縮ガス量と検知管指示値の関係をFig.3-6に示す. 結果, 濃縮ガス量と検知管指示値には比例関係が認められ, 目的成分を主要成分とするモデルガス試料に対して, 濃縮ガス量 10 L 以下において適用できることがわかった.

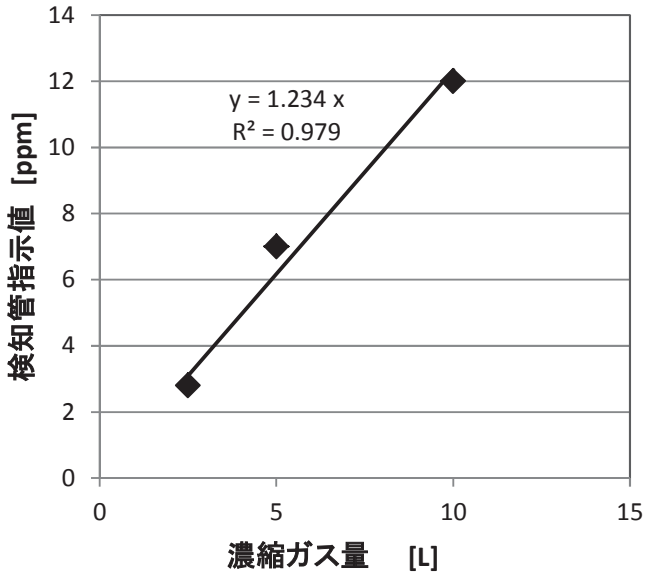


Fig.3-6　低級脂肪酸混合ガスの濃縮量と検知管指示値の関係

3.3.5　実試料への適用可能性の検証

夾雑成分を多く含有する実試料相当のガスとして, たい肥化途中の豚糞のヘッドスペースガスを用い, 前項と同様, 濃縮ガス量と検知管指示値の関係を調べた. 試料ガスの調製方法を以下に示す. 測定手順は前項と同様(手順 3～5)とした.

試料ガス調製方法

1)20 mL ガラス製クリンプバイアルに, たい肥化途中の豚糞を5 g 封入する.

2)クリンプバイアルに 2 本の注射針を差し込み, 一方より流量 100 mL/min で浄化空気を注入し, もう一方より放出したヘッドスペースガスを洗浄済

みの 20 L 無臭バッグに封入する(40 分間, 4 L).

3)バッグに浄化空気を 16 L 注入し, バッグ内のガスを希釈する.

たい肥化途中の豚糞のヘッドスペースガスの濃縮ガス量と検知管指示値の関係を Fig.3-7 に示す. この結果より, 夾雑成分を多量に含有したたい肥化途中の豚糞ヘッドスペースガスにおいても, 濃縮ガス量と検知管指示値に比例関係が認められた. この結果より, 実試料でも, 濃縮ガス量 10 L 以下で使用できることが示唆された. なお, 仮に濃縮ガス量が 10 L の場合, 40 分以内で測定可能である.

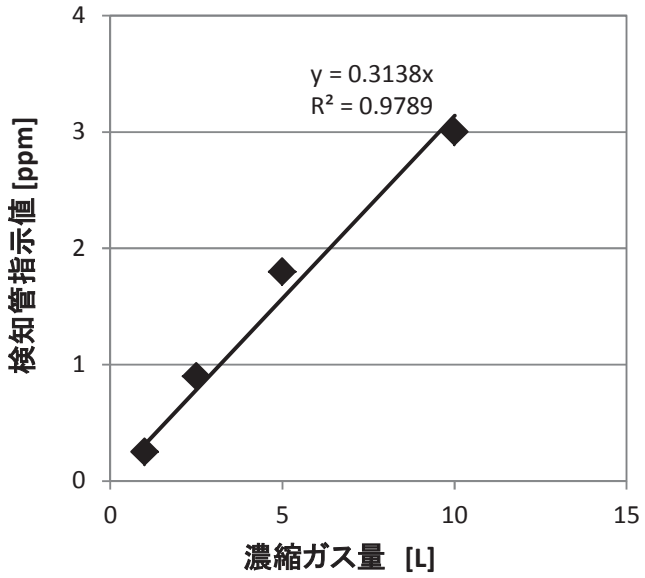


Fig.3-7 たい肥化途中の豚糞ヘッドスペースガスの濃縮量と検知管指示値の関係

3.4 結言

車室内臭の重要な構成成分の 1 つである低級脂肪酸を現場で測定する方法を, 畜産現場の臭気を検討試料として用いて検討した. 検討の結果, 試料ガス中の低級脂肪酸を U 字型石英捕集管に濃縮したあと, 浄化した空気で加

熱脱着し，検知管で評価することにより，測定できることを明らかにした．この方法は，キャリヤーガスに不活性ガスを使用する必要がないため，装置を小型化できることに加えて，濃縮時に使用する吸着剤には安価な石英担体が適しており，測定コストも非常に低く抑えられる．また，濃縮量を 10 L にすることで，通常の検知管測定の約 100 倍の高感度化を達成できるとともに，干渉ガスの 99% 以上が濃縮・加熱脱着過程で除去されるため，干渉ガスが含有する試料ガスに対しても測定することが可能である．

第3章　参考文献

[3.1] 佐藤重幸:車室内空気質, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 33, 4, 15-23（1998）

[3.2] におい・かおり環境協会編:ハンドブック悪臭防止法, p304, ぎょうせい (2010)

[3.3] 農林水産省生産局:畜産経営に起因する苦情発生状況, 1, 農林水産省(2012)

[3.4] 農林水産省生産局:家畜排せつ物処理状況調査結果, 5, 農林水産省 (2011)

[3.5] トヨタルーフガーデン web ページ, http://www.toyota-roofgarden.co.jp

[3.6] 木邑敏章, 加藤直樹:畜産農家の堆肥化をレスキュー！, 養豚の友, 529, 28-31（2013）

[3.7] 環境省環境管理局:臭気指数規制ガイドライン, 31, 環境省(2001)

[3.8] ガステック, 検知管取扱説明書, 型番:81L

第4章　におい成分の車室内濃度予測方法の開発

第4章 におい成分の車室内濃度予測方法の開発

4.1 諸言

車室内臭，特に新車臭のにおい成分は，そのほとんどが自動車内装材や接着剤から揮発していると推定される．新車臭を改善するには，新車臭に含まれる主要なにおい成分を特定し，それらの成分が発生している部品を調べ，使用原料を改善することが有効であると考えられる．しかし，車室内には多くの内装部品が使用されており，におい成分の多くは，複数の部品から揮発していると推定される．このような場合，改善対象とする部品の優先順位を決めることが望ましい．しかし，それぞれの内装部品から揮発したにおい成分量と車室内濃度の関係を調べた例はほとんど無く，優先順位を決めることは容易ではない．そこで本研究では，におい成分の車室内での挙動を調べるためのモデル成分として VOC に着目し，部品からの揮発量と車室内濃度の関係性を明らかにするための基礎検討を行った．Table 1-5 に示したガイドライン濃度が設定されている 13 種類の VOC 成分のうち，特有のにおいがあることが分かっており，新車臭に関与する可能性がある成分は，アセトアルデヒド，トルエン，エチルベンゼン，キシレンおよびスチレンである（防虫剤であるパラジクロロベンゼンは，特有の臭気があるものの，内装部品には通常含まれていない）．本研究では，VOC の代表成分であり，化学的に安定なトルエンをモデル成分として選定した．

4.2 VOC 測定方法

車室内 VOC の測定方法は，自動車工業会が発行した JAMA レポート No.98 で示されている方法が用いられている（2013 年 12 月時点）[4.1] [4.2]．内装部品から揮発する VOC 量は，Table 1-7 に示したように，サンプリングバッグ法（以下，バッグ法；ISO 12219-2），マイクロチャンバー法（ISO 12219-3），チャンバー法（ISO 12219-4 および ISO 12219-5）など，様々なものがあるが，日本ではバッグ法が最も多用されており， JASO 規格化もされている[4.3]．また，バ

ッグに入らないような大きい部品は，チャンバー法が使用されている場合が多い．以下に，車室内 VOC 測定法，チャンバー法およびバッグ法について，測定方法の概要を述べる．また，Table 4-1 に，各測定方法の典型的な測定条件をまとめた．なお，どの測定方法においても，ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは DNPH（2,4-Dinitrophenylhydrazine）カートリッジに試料ガスを一定量採取し，アセトニトリルで抽出後，高速液体クロマトグラフ（HPLC）で定量する．トルエンおよびその他の成分は Tenax TA 捕集管に試料ガスを一定量採取し，加熱脱着－ガスクロマトグラフ－質量分析計（TD-GC-MS）により定量する．

4.2.1 車室内 VOC 測定方法

車室内 VOC 濃度を測定する方法で，車両が入る大型の恒温槽内に自動車を入れ，一定時間加熱した後の車室内空気中の VOC 濃度を測定する．Fig.4-1 に，車室内 VOC 測定の模式図を示す．

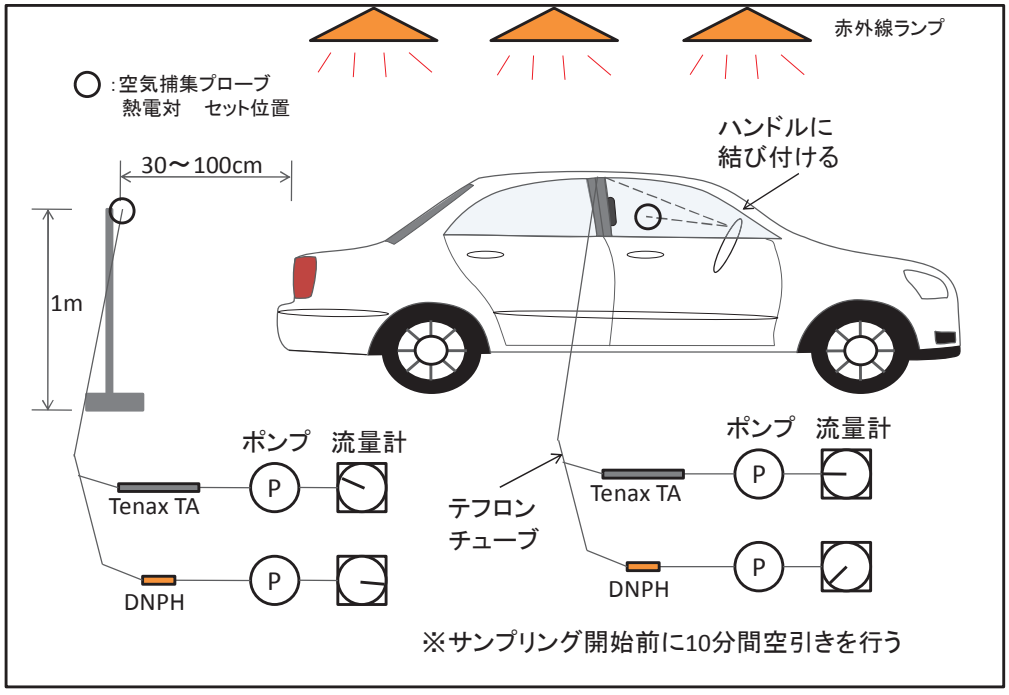


Fig.4-1 車室内 VOC 測定の模式図

車室内空気を採取するためのプローブ(テフロンチューブ)と車室内温度を測定する熱電対は，運転者の鼻位置に設置する．空気捕集用プローブは車外まで取り出して分岐させ， DNPH カートリッジと Tenax TA 捕集管を接続する．さらに，それぞれの捕集管について，吸引用のポンプと捕集量を計測するための流量計を接続する．車室内の加熱は恒温槽の天井に備えられた赤外線ランプなどを照射することにより行う．

車室内を加熱し，設定温度である40℃になってから4.5時間放置する．その後，車室内空気を採取する．恒温槽内の空気は，加熱の前後に車外に設置したプローブを用いて採取する．なお，車室内の空気は定常的に外気と入れかわって(自然換気)いる．この換気回数は，車両により異なる．

4.2.2 チャンバー法

チャンバー法は，比較的大きい部品や製品から揮発する VOC を測定する方法である．チャンバーの容積は多種類あり，アッセンブリ部品の評価で比較的多く用いられるのが1～2 m^3 のものである．また，温度以外に，湿度や換気率を調節できるものもある．チャンバー法の模式図を Fig.4-2 に示す．

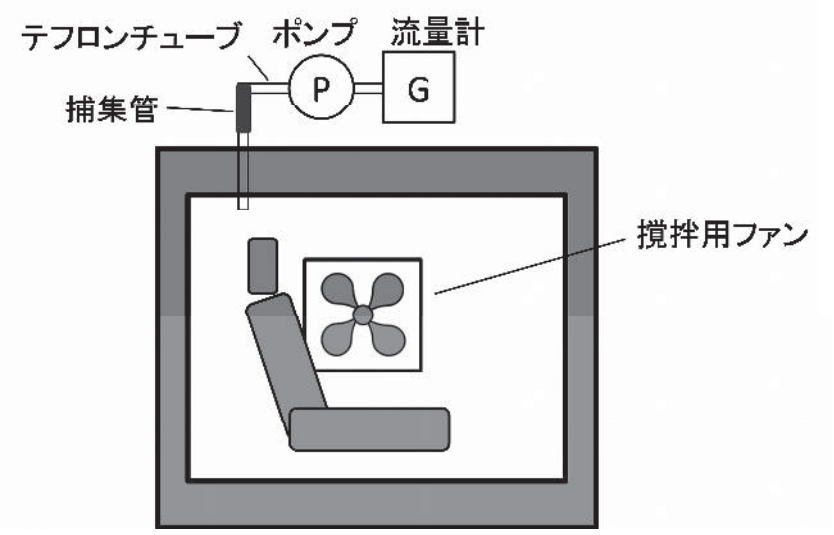


Fig.4-2 チャンバー法の模式図(一例)

測定用試料をチャンバー内に入れ，チャンバー内の空気を窒素ガスで置換する．その後加熱を開始し，設定温度（例：40℃）になってから一定時間加熱し，チャンバーの外側に設置した捕集管（Tenax TA 捕集管，DNPH カートリッジ）にチャンバー内ガスを採取する．

4.2.3 バッグ法

バッグ法は，試験片（テストピース）や小型～中型の部品や製品などを測定する方法である．この方法は無換気法であり，バッグの大きさおよび封入するガス量を変更することにより様々な大きさの試料を測定することが可能である．バッグに試料を入れた様子を Fig.4-3 に，バッグ法の模式図を Fig.4-4 に示す．測定手順を以下に示す．なお，事前に，試料が容易に入る大きさのプラスチックバッグの一端を試料が入る大きさで切断し，スリーブにはテフロンチューブを接続しておく．

ⅰ）バッグの切断した部分から試料を入れ，切断面を VOC が発生しないテープなどで密封する．

ⅱ）アスピレーターなどでバッグ内の空気を抜き取り，その後，窒素ガスを一定量封入する．

ⅲ）一定温度に設定した恒温槽に，バッグを投入し，加熱する．

ⅳ）一定時間経過後，テフロンチューブの一端に捕集管，ポンプおよび流量計を接続し，バッグ内のガスを捕集管に採取する．

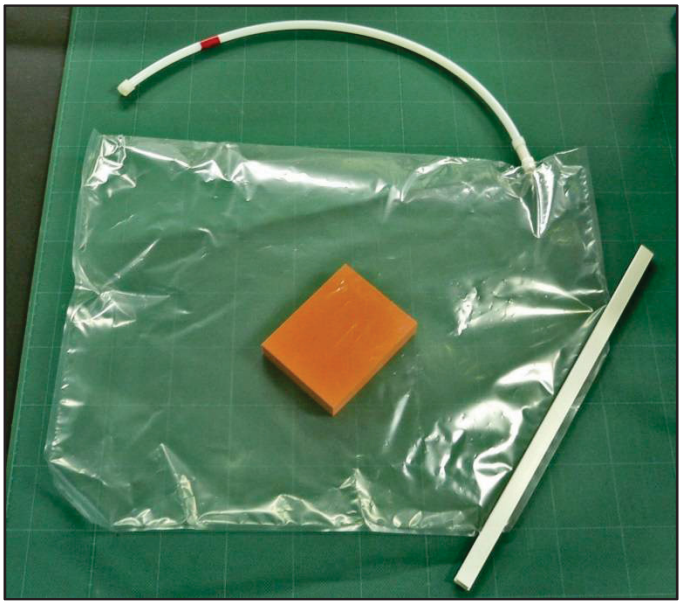


Fig.4-3　試料をバッグに封入した様子

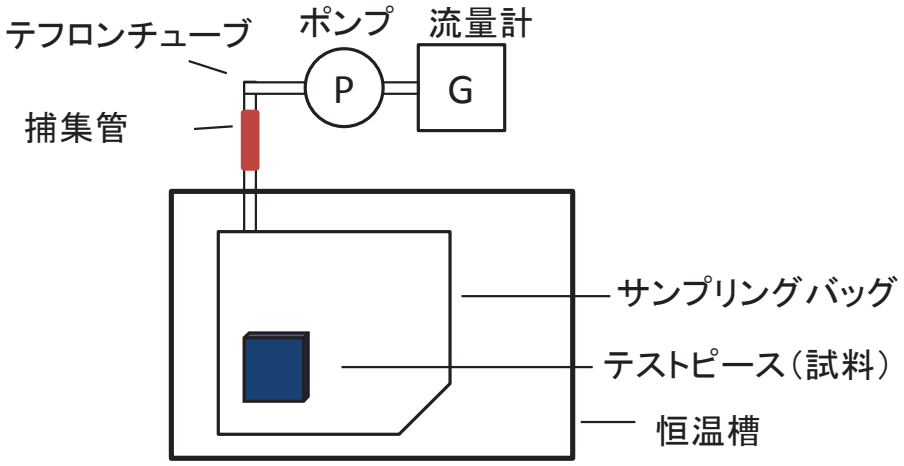


Fig.4-4　バッグ法模式図

Table 4-1 各測定方法の典型的な測定条件

測定方法	車室内測定法	チャンバー法	サンプリングバッグ法
試料サイズ	車室内内装材	アッセンブリ部品	テストピース (e.g.,10 cm × 10 cm)
ガス量 [L]	2000–6000	800–1000	e.g., 4
換気回数 [time/H]	0.1–0.3	0–0.5 （可変）	0
温度 [˚C]	40 （運転席鼻位置）	40–80	40–80

Table 4-1 に示したように，測定方法により，試料サイズ（量），ガス量，換気回数および温度は大きく異なっており，温度を除き，同一条件に合わせることはできない．

4.3 測定条件がトルエン揮発量に与える影響

本研究では，最も単純な測定方法であるバッグ法に着目し，測定条件がトルエンの揮発挙動に与える影響を調べた．本項では，試料 A のテストピースを用い，加熱時間，試料量，評価ガス量および加熱温度を変化させてバッグ法によりトルエンの揮発量を調べた．測定条件を Table 4-2 に示す．なお，本検討のすべての測定において，バッグにはテドラーバッグ（ジーエルサイエンス）を用いた．トルエン分析時の TD-GC-MS 法の条件を Table 4-3 に示す．

Table 4-2 トルエンに着目したバッグ法における測定条件一覧

評価項目	加熱時間 [H]	試料量 [個]	ガス量 [L]	加熱温度 [℃]
加熱時間	0.5〜24	5	20	40
試料量	4.5	1, 5	4	40
ガス量	4.5	1	4, 20, 40	40
加熱温度	4.5	1	4	40, 80

Table 4-3 トルエン分析時の TD-GC-MS 分析条件

加熱脱着装置	加熱脱着温度	280°C
	加熱脱着時間	10 min
	ガス種，流量	He，45 mL/min
	トランスファーライン温度	280°C
クライオフォーカス部	トラップ温度	-150°C
	インジェクション温度	200〜280°C
GC	インジェクションモード	スプリットモード（10:1）
	オーブン温度	40°C（5 min）→4°C/min→80°C →10°C/min→280°C（10 min)
	カラム流量	2.6 ml/min
MS	イオン化モード	EI 70 eV
	スキャン幅	m/z 29〜400
	スキャン速度	4 scans/ second

4.3.1 加熱時間の影響

加熱時間がバッグ内ガス中のトルエン揮発量に与える影響を調べるため，一定時間ごとにバッグ内のガスを採取し，バッグ内ガス中のトルエン量を分析した．試料ガスを採取する加熱時間は 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 および 24 時間の 7 水準とした．バッグには 50 L テドラーバッグを用い，試料数は 5 個，窒素ガス封入量は 20 L，恒温槽温度は 40℃とした．分析結果を Fig.4-5 に示す．

その結果，バッグ内のトルエン濃度は 0.5～1 H 程度で平衡状態に達しており，その平衡濃度は約 0.45 μg/TP であった．このときのバッグ内トルエン揮発量は 2.23 μg/bag（5TP）であった．この揮発量と飽和濃度時の揮発量（理論値）の関係を調べるため，トルエンの飽和濃度時の揮発量を以下のように算出した．

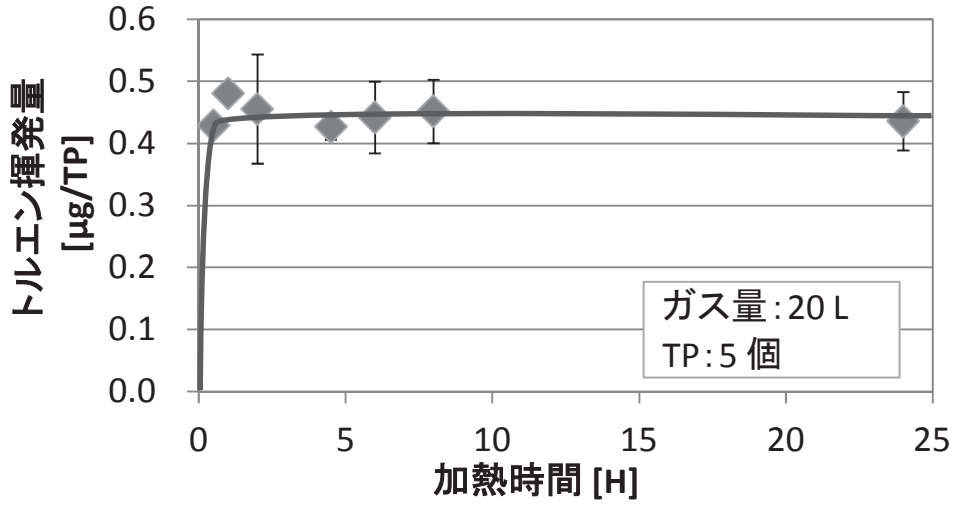


Fig.4-5 加熱時間とトルエン揮発量の関係

トルエンの Antoine 定数は A=6.95464, B=1344.8, C=219.482 である[4.4]．これらの値を Antoine 式に代入し，式（4-1）により飽和蒸気圧 59.156 を得た．

Antoine 式　$\log_{10}P[\mathrm{mmHg}] = A - B/(t[℃]+C)$

$= 6.95464 - 1344.8/(40[℃] + 219.482$

$= 1.772$　・・・式（4-1）

$P = 59.156\ \mathrm{mmHg}$

大気圧は 760 mmHg であるため，飽和濃度は式（4-2）の通り，7.78%となる．

59.156 mmHg/760 mmHg＝7.78％・・・式（4-2）

トルエン分子量は 92.14 で，バッグ内のガス量を 20 L とすると，40℃における飽和濃度時のトルエン揮発量は，式（4-3）より，5.6 g となる．

$$20/(22.4\times(273.15+40)/273.15)\times0.0778\times92=5.5744 \quad \cdots \text{式（4-3）}$$
$$\fallingdotseq 5.6\ \mathrm{g}$$

これより，平衡濃度の 2.23 μg/bag は，飽和濃度と比較して著しく低いことがわかった．

4.3.2 試料量の影響

バッグに封入する試料量（テストピース個数）がバッグ内ガス中のトルエン揮発量に与える影響を調べるため，試料量を変化させてトルエン揮発量を評価した．試料量は 1 個と 5 個の 2 水準とした．バッグには 50 L テドラーバッグを用い，窒素ガス封入量は 20 L，恒温槽温度は 40℃，加熱時間は 4.5 H とした．分析結果を Fig.4-6 に示す．

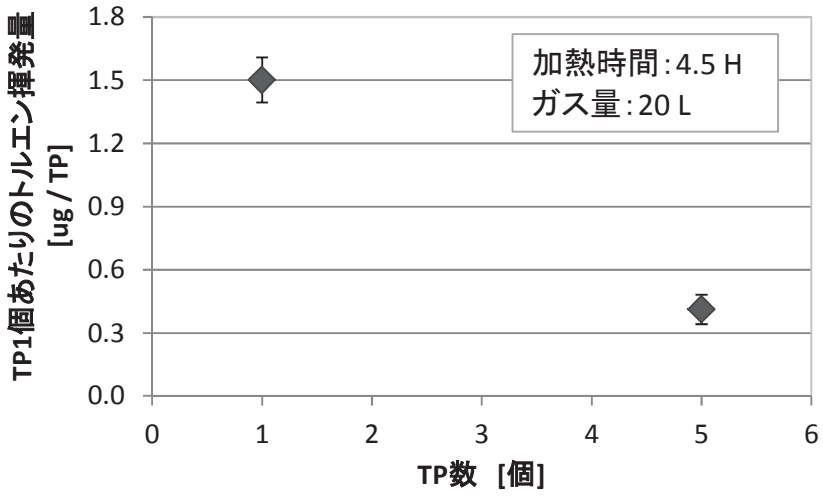


Fig.4-6 試料数とトルエン揮発量の関係

その結果，試料 1 個で評価した時のトルエン揮発量は平均 1.50 μg/TP であ

ったのに対し，試料 5 個で評価した時のトルエン揮発量は平均 0.48 μg/TP（バッグ内の全揮発量は 2.41 μg）と，約 1/3 であった．評価時の試料量が多いほど揮発量が低下しており，バッグ内で気化抑制が生じている可能性が示唆された．

4.3.3 評価ガス量の影響

試料量を一定とした時，バッグに封入する窒素ガス量がバッグ内ガス中のトルエン揮発量に与える影響を調べるため，ガス量を変化させてトルエン揮発量を評価した．窒素ガス量は 4，20 および 40 L の 3 水準とした．バッグには，ガス量 4 L の時は 10 L テドラーバッグを用い，ガス量 20 L と 40 L の時は 50 L テドラーバッグを用いた．また，試料量は 1 個，恒温槽温度は 40℃，加熱時間は 4.5 H とした．分析結果を Fig.4-7 に示す．

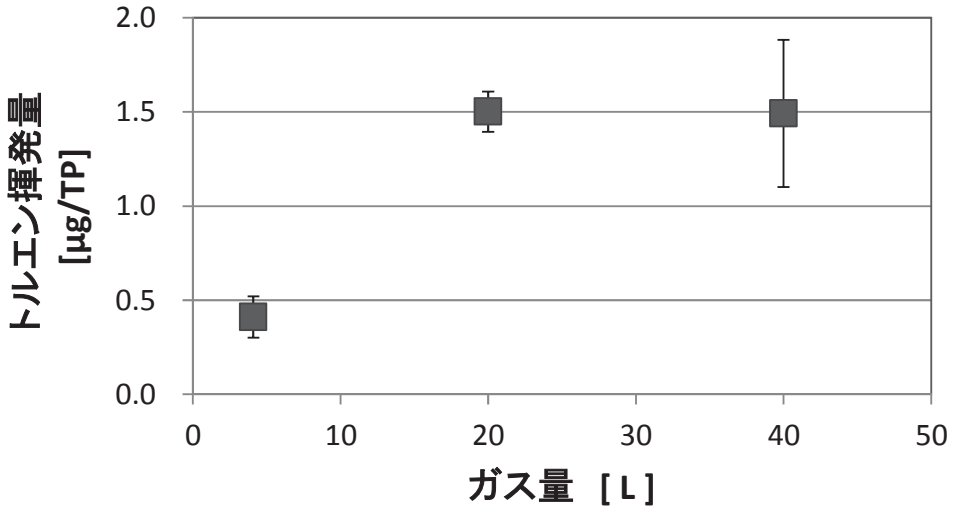


Fig.4-7 ガス量とトルエン揮発量の関係

その結果，4 L のガスを充填した時のトルエン揮発量は平均 0.41 μg/TP，20 L の時は平均 1.49 μg/TP，40 L の場合は平均 1.50 μg/TP であった．同じ試料量であっても，ガス量によりトルエン揮発量が変化した．ガス量が少ないほど揮

発量も少なくなっており，前項同様，気化抑制が生じている可能性が示唆された．また，ガス量 20 L と40 L ではトルエン揮発量はほぼ同程度であった（ただし，40 L 評価時はバラツキが大きい）．

4.3.4 加熱温度の影響

加熱温度がバッグ内ガス中のトルエン揮発量に与える影響を調べるため，加熱温度を変化させて，トルエン揮発量を評価した．加熱温度は40℃と80℃の 2 水準とした．窒素ガス量は 4 L とし，バッグには 10 L テドラーバッグを用いた．また，試料量は 1 個，加熱時間は 4.5 H とした．分析結果を Fig.4-8 に示す．

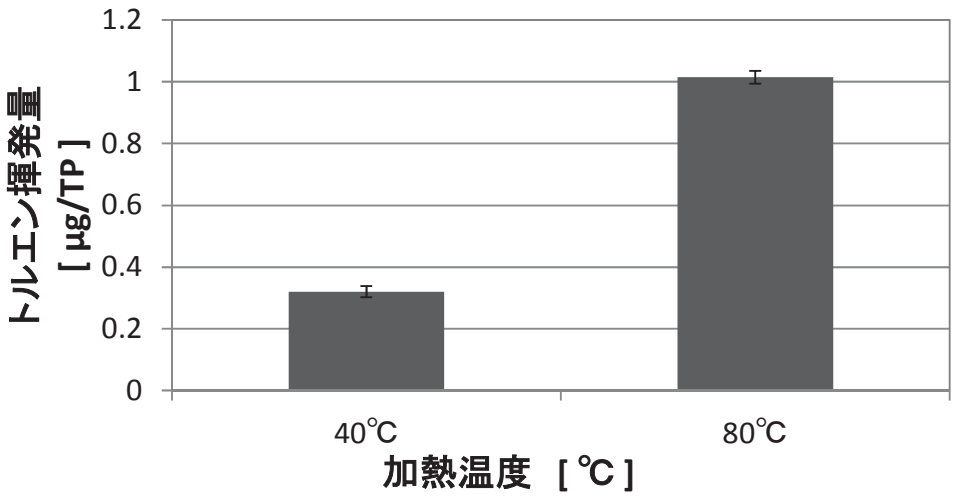


Fig.4-8 加熱温度によるトルエン揮発量の違い

その結果，バッグ内のトルエン揮発量は，40℃では平均 0.32 μg/TP，80℃では平均 1.0 μg/TP であった．これより，加熱温度が高いほど，トルエン揮発量が増加することがわかった．

4.3.5 試料中のトルエン含有量とトルエン揮発量の関係

4.3.1～4.3.4 項で測定されたトルエン揮発量と，試料中のトルエン含有量の関係を調べるため，ダイナミックヘッドスペース法（DHS 法）により，試料中のトル

エン含有量を測定した. DHS 法とは, 2 口の固定容量容器に試料を入れ, 一定温度で加熱しながら不活性ガスを通気させ, 試料からの揮発成分量を測定する方法である. この方法を用いて揮発成分がほぼ生成しなくなるまで揮発量を積算することにより, 試料中のおおよその揮発成分量を定量することができる. DHS 法の一例の概略図を Fig.4-9 に示す.

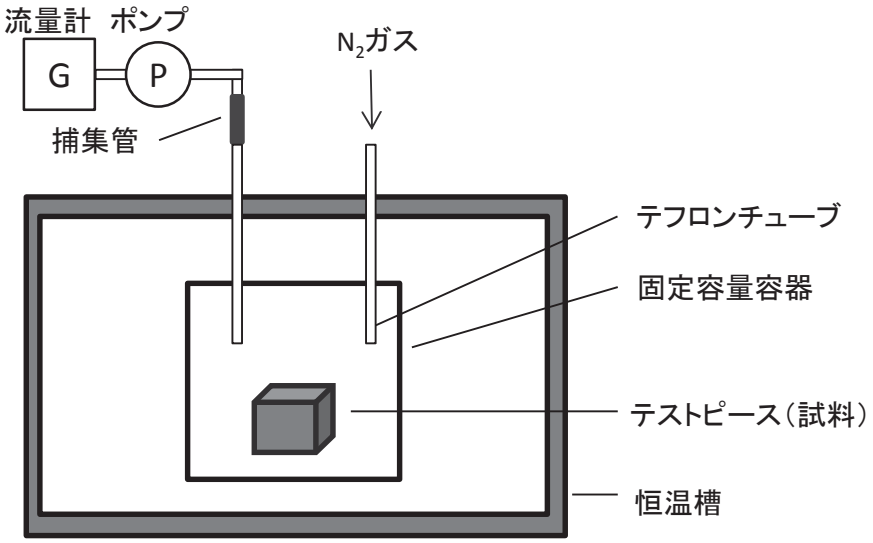


Fig.4-9 ダイナミックヘッドスペース法の概要図

今回は, 試料中のトルエン含有量を調べるため, 以下の手順で測定した.

ⅰ）2 口ステンレス缶（容量約 4 L）に, 試料を入れて密閉する.

ⅱ）80℃に設定された恒温槽内に設置し, 入口側から窒素ガスを通気させた. 出口側から放出されたガスを Tenax TA 捕集管に一定時間ごと取替えながら採取する.

ⅲ）捕集管を加熱脱着 GC-MS で分析し, トルエン揮発量を定量する.

ⅳ）定量されたトルエン揮発量を積算し, 含有量とする.

加熱時間とトルエン積算揮発量の関係を Fig.4-10 に示す.

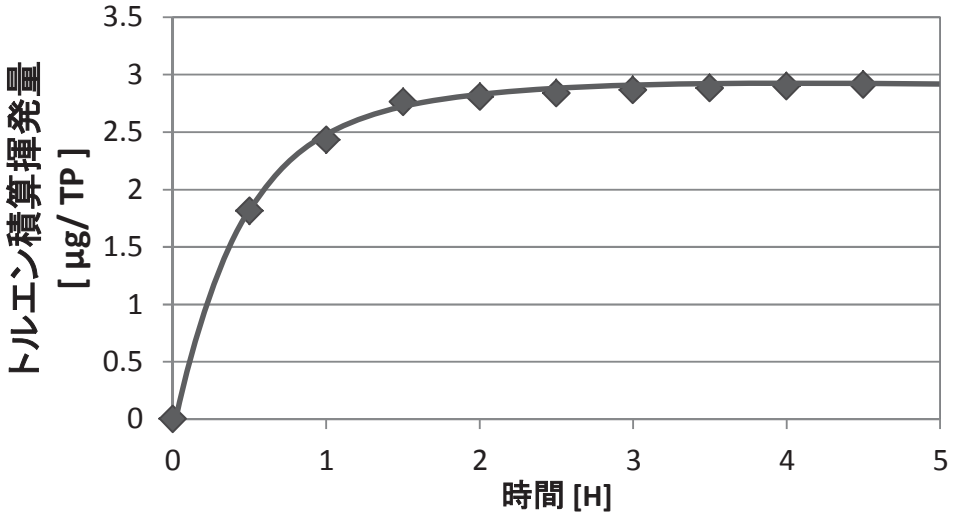


Fig.4-10 加熱時間とトルエン積算揮発量の関係

その結果, 加熱開始後 4.5 H 後にはほぼ平衡状態となり, 試料 A のトルエン含有量は約 2.9 μg/TP と推定された.

4.3.6 トルエン揮発挙動測定結果のまとめ

4.3.1～4.3.5 項の結果から, バッグ法におけるトルエン測定値について, 以下のことがわかった.

a)加熱 4.5 時間後には, バッグ内濃度は平衡に達している.

b)バッグに封入する試料量が多いほど, 試料 1 個あたりのトルエン揮発量が低下する.

c)バッグに封入するガス量が多いほど, トルエンの揮発量が多くなる.

d)試料中の一部のトルエンが揮発している.

これらの結果から, バッグ法において, トルエンは試料から全量揮発しておらず, 気化抑制状態にあると考えられた. この抑制傾向は, 試料量に対してガス量が少ないほど顕著であり, ガス量 4 L, 試料量 1 個, 加熱温度 40℃, 加熱時間 4.5 H という標準的な測定条件においては, 含有量の 1/10 程度しか揮発し

ていないことがわかった. この気化抑制の度合いは, 材料により異なると考えられ, 金属材料や表面が平滑なプラスチック材料(例えば, アクリル板)においては, ほとんど起きないものと推定される. 以上より, バッグ法において, トルエンの揮発量は, 試料中の含有量と, 試料とトルエンの親和性(以下, 吸着力)に依存していると考えた.

4.4 含有量と吸着力の推定方法の検討

前項の検討の結果, バッグ法におけるトルエンの揮発量には, 試料中のトルエン含有量と, 試料のトルエンに対する吸着力が関与していることが推定された. ここで, 吸着力とは, ガス量, 温度および試料量により変化するものであり, 含有量は試料量により変化するものと考えられる.

本研究では, 密閉空間におけるトルエンの揮発量が, 試料中のトルエン含有量と試料のトルエンに対する吸着力の2因子で推定できると仮定し, これらの推定方法を考案した. 4.4.1 項では前提条件と 2 因子の定義について, 4.4.2 項ではガス量や試料量による 2 因子の変化について検討した結果について, 4.4.3 項では本研究で開発した 2 因子の推定方法である標識成分添加法について述べる.

4.4.1 2 因子の定義と前提条件

密閉容器内における VOC 測定時(ガス採取時)のイメージを Fig.4-11 に示す. ガス採取時において, 試料中に含有している VOC 量(以下, 試料中存在量)を*RS*, ガス中に揮発しているVOC量(以下, ガス中存在量)を*RG*とすると, 試料中の VOC 全含有量(*RA*)は, 式(4-4)で示すことができる.

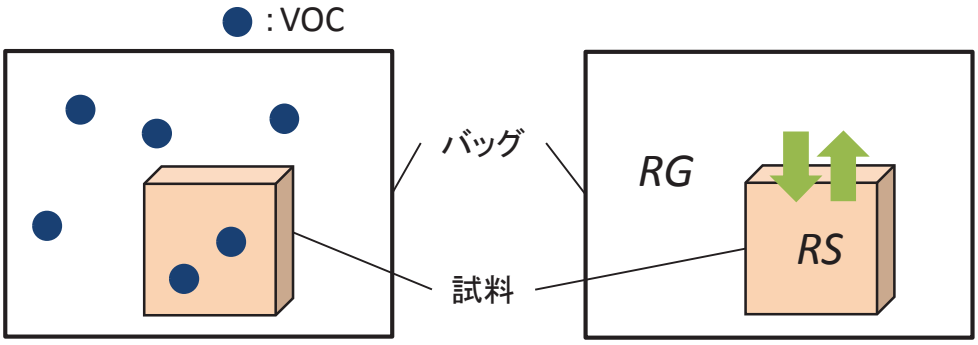


Fig.4-11　VOC 測定時のイメージ図

全含有量（*RA*）＝試料中存在量（*RS*）＋ガス中存在量（*RG*）　・・・式（4-4）

次に，吸着力を，式（4-5）のように，試料中存在量（*RS*）とガス中存在量（*RG*）の比（以下，保持係数 *K*）と定義した．

保持係数 *K*＝試料中存在量 *RS*／ガス中存在量 *RG*　・・・式（4-5）

ここで，一定温度下において，自由気体と吸着気体は動的な平衡にあり，表面への気体の吸着量（被覆率）はその上を覆う気体の圧力（濃度）に依存する[4.5]．この関係を示したものを吸着等温線と呼ぶ．Fig.4-12 に，IUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry：国際純正・応用化学連合）が分類した 6 種類の吸着等温線を示す[4.6]．

Ⅰ型：吸着量は圧力とともに増加し，一定値に近づく．化学吸着や，ミクロ孔を持つ表面への吸着．細孔径が小さい活性炭やモレキュラーシーブなどが代表例．

Ⅱ型：非多孔性表面もしくはマクロ孔の表面で起きる．単分子層から多分子層吸着に適用される．BET 型とも呼ばれ，アルミナやシリカが代表例．

Ⅲ型：非多孔性表面への多分子層吸着．Ⅱ型と比べ，吸着分子と表面の相互作用が低い場合に適用される．非多孔性のグラファイトカーボンに対す

る水の吸着が代表例.

Ⅳ型:メソ孔をもつ固体表面への吸着. 吸着時と脱着時で等温線が一致しないヒステリシスカーブを持つ. これは, メソ孔で起きる毛管凝縮が原因とされる. メソポーラスシリカを含む, メソ孔を持つ多くの工業的吸着剤が代表例.

Ⅴ型:あまり一般的ではないが, Ⅲ型同様, 吸着分子と表面の相互作用が低い場合に適用される. メソ孔をもつ表面への吸着.

Ⅵ型:非多孔性の固体表面で起きる, 段階的な等温線. 液体窒素温度下におけるグラファイトカーボンブラック表面上でのアルゴンやクリプトンの吸着が代表例

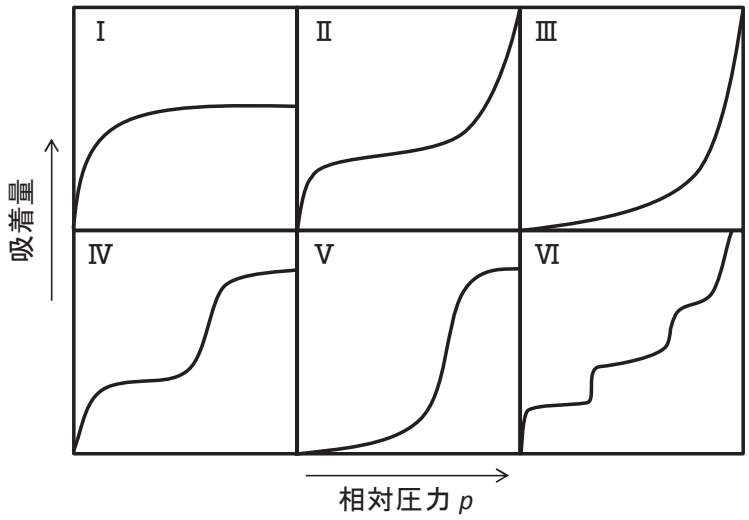


Fig.4-12 IUPAC による 6 種類の吸着等温線

自動車車室内の濃度または内装部品から揮発する成分の濃度は ppb オーダーと非常に低い. そのため, Ⅰ～Ⅵ型のいずれの型にあてはまる材料であっても, これらの吸着等温線の立ち上がり部分に相当し, 一次の関係と見なすことが可能であると考えた. ここで, 吸着量は試料中存在量(*RS*)に, 濃度はガス量一定の時ガス中存在量(*RG*)に相当する. そこで, 評価容器内の VOC 濃度

が低い本研究においては，保持係数 K（RS と RG は比例関係）であると仮定した．

また，本モデルにおいては，以下の前提条件を設定した．

・試料ガス採取時には，容器内の VOC 濃度は平衡に達している．

・無換気法による評価とする．

・評価試料内からのガス拡散による揮発は無い．

4.4.2 測定条件と2因子の関係

含有量は，試料量と比例関係にあり，ガス量や加熱温度には影響を受けないと考えられる．保持係数は，ガス量，試料量および加熱温度の影響を受けると考えられる．ここで，加熱温度条件は一定にすることができるため，本項では，試料量やガス量による保持係数の変化について検討した．

4.4.2.1 ガス量と保持係数の関係

同一の試料をガス量 V_1 で評価した時と，ガス量 V_2 で評価した時について考える．ガス量 V_1 および V_2 の時のガス中存在量（RG_1，RG_2）および試料中存在量（RS_1，RS_2）の概略図を Fig.4-13 に示す．

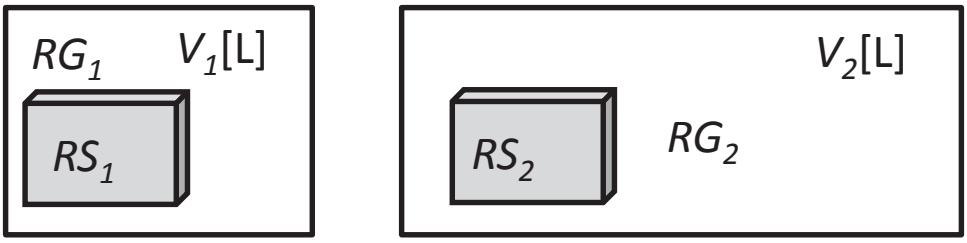


Fig.4-13 ガス量変化時の VOC 存在量の概略図

ここで，V_2/V_1＝n とすると，V_2＝nV_1 と言い換えることができ，ガス中の VOC 濃度（以下，濃度 C と表記）と試料中存在量 RS は，ガス量によらず比例関係に

あると考えられる. また, Fig.4-13（左）の容器において, 濃度 C は式（4-6）で表され, 式（4-6）のガス量を n 倍すると式（4-7）となる.

$C = RG / V_1$ ・・・式（4-6）

$C = nRG / nV_1$ ・・・式（4-7）

一方, Fig.4-13（右）の容器における VOC 濃度 C_2 は式（4-8）で表される.

$C_2 = RG_2 / nV_1$ ・・・式（4-8）

Fig.4-12 の右と左の濃度が同じ場合（$C = C_2$）, それぞれの試料中存在量（RS_1 および RS_2）は同値となるため式（4-9）となり, 式（4-7）と式（4-8）より式（4-10）が得られる.

$RS_1 = RS_2$ ・・・式（4-9）

$RG_2 = nRG_1$ ・・・式（4-10）

保持係数 K は試料中存在量とガス中存在量の比であるため, RS_1 および RS_2 は式（4-11）および式（4-12）で表される. 式（4-9）～式（4-12）を整理すると, K_1 と K_2 の関係は式（4-13）で示される. これより, ガス量と保持力には, 反比例の関係があると考えられた.

$K_1 = RS_1 / RG_1$ ・・・式（4-11）

$K_2 = RS_2 / RG_2$ ・・・式（4-12）

$K_2 = K_1 / n$ ・・・式（4-13）

次に, $n = V_2/V_1$ を式（4-13）に代入すると, 式（4-14）が得られ, ガス量変化時

の保持係数は，この式により求められる．

$$K_2 = V_1 \times K_1 / V_2 \qquad \cdots \text{式(4-14)}$$

4.4.2.2 試料量と保持係数の関係

次に，試料 a，b 各々の保持係数（K_a，K_b）および VOC 含有量（RA_a，RA_b）と，同一容器内に試料 a と b を封入した時の保持係数 $K_{(a+b)}$および含有量 $RA_{(a+b)}$の関係について考える．ガス量一定の条件下で，試料 a を単体で評価したとき（試料 a），試料 b を単体で評価したとき（試料 b），試料 a と b を同一容器内で評価したとき（試料(a+b)）の概略図を Fig.4-14（それぞれ左，中央，右）に示す．それぞれの評価系におけるガス中存在量 *RG* および試料中存在量 *RS* を，図中（*RGa*，*RGb*，*RG(a+b)*，*RSa*，*RSb*，*RS(a+b)a*，*RS(a+b)b*）のように表記した．

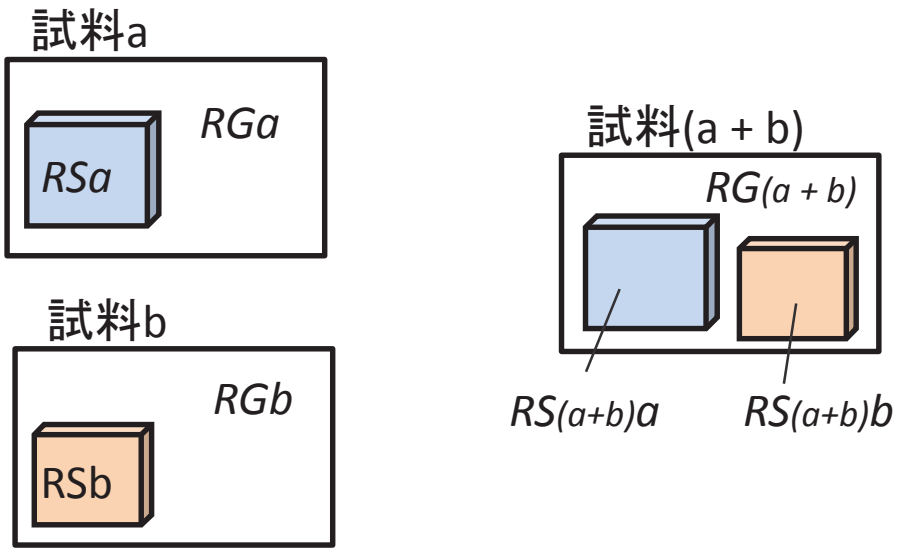


Fig.4-14 試料量変化時の VOC 含有量の概略図

Fig.4-14 において，試料 a，試料 b および試料(a+b)の保持係数（*Ka*，*Kb*，*K(a+b)*）は，式（4-15）～式（4-17）でそれぞれ表される．

$Ka = RSa / RGa$ ・・・式(4-15)

$Kb = RSb / RGb$ ・・・式(4-16)

$K(a+b) = (RS(a+b)\ a + RS(a+b)\ b)\ / RG(a+b)$ ・・・式(4-17)

ここで, ガス量が一定であれば, それぞれの試料(a および b)の保持係数は不変であると考えられるため, それぞれの保持係数(*Ka* および *Kb*)は, 式(4-18), 式(4-19)とも表記できる.

$Ka = RS(a+b)\ a / RG(a+b)$ ・・・式(4-18)

$Kb = RS(a+b)\ b / RG(a+b)$ ・・・式(4-19)

これらを式(4-17)に代入すると, 式(4-20)が得られる.

$K(a+b) = Ka + Kb$ ・・・式(4-20)

つまり, ガス量一定において複数の試料を同一容器内で評価した場合, 保持係数はそれぞれの試料の保持係数の和になると考えられる.

以上の検討より, 含有量, 保持係数共に, ガス量や試料量が変化した場合, これらの式により換算できると考えられた. そこで, これらの関係を一般化することを検討した. m 個の試料を単体および混在して評価する Fig.4-15 の系を考えると, 保持係数 $K_{(1+2+\ldots+m)}$ および含有量 $RA_{(1+2+\ldots+m)}$ は, 式(4-21)および式(4-22)と表記できる. なお, 各試料単体の保持係数を K_j, 含有量を RA_j (ともに j=1~m の自然数) とした.

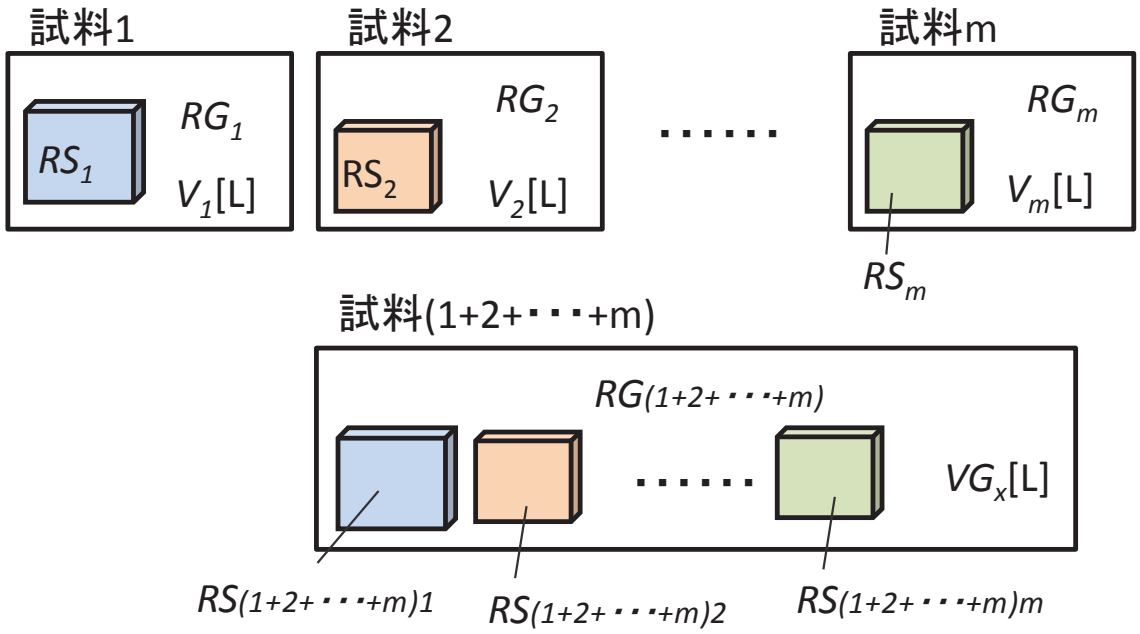


Fig.4-15 m 個の試料を単体および混在して評価する時の概略図

$$RA_{(1+2+\cdots+m)} = RA_1 + RA_2 + \cdots + RA_m = \sum_{j=1}^{m} RA_j \qquad \cdots式(4\text{-}21)$$

$$K_{(1+2+\cdots+m)} = \frac{K_1 \cdot V_1}{V_x} + \frac{K_2 \cdot V_2}{V_x} + \cdots + \frac{K_m \cdot V_m}{V_x} = \sum_{j=1}^{m} \frac{K_j \cdot V_j}{V_x} \qquad \cdots式(4\text{-}22)$$

式(4-4)と式(4-5)より, 保持係数 K, 含有量 RA の時のガス中存在量 RG は式(4-23)で得られることから, 試料 m 個を混在して評価するときのガス中存在量 $RG_{(1+2+\cdots+m)}$は, 式(4-24)で表される.

$$RG = RA / (K+1) \qquad \cdots式(4\text{-}23)$$

$$RG_{(1+2+\cdots+m)} = \frac{\sum_{j=1}^{m} RA_j}{\sum_{j=1}^{m} \frac{K_j \cdot V_j}{V_x} + 1} \quad \cdots式(4\text{-}24)$$

4.4.3　標識成分添加法

4.4.1 項で定義した保持係数と含有量を推定する方法として，本研究では標識成分添加法を開発した．この方法は，目的とする VOC 成分と同じ挙動を示すと考えられる標識成分を，バッグ法測定時に試料と共にバッグに添加することにより，目的成分の揮発挙動を推定するものである．本研究では，天然には存在せず，目的成分と同じ分子構造で，異なる質量数を持つ重水素化化合物を標識成分として使用した．Fig.4-16 に，Fig.4-11 の VOC 評価時に標識成分を添加した時の概略図を示す．

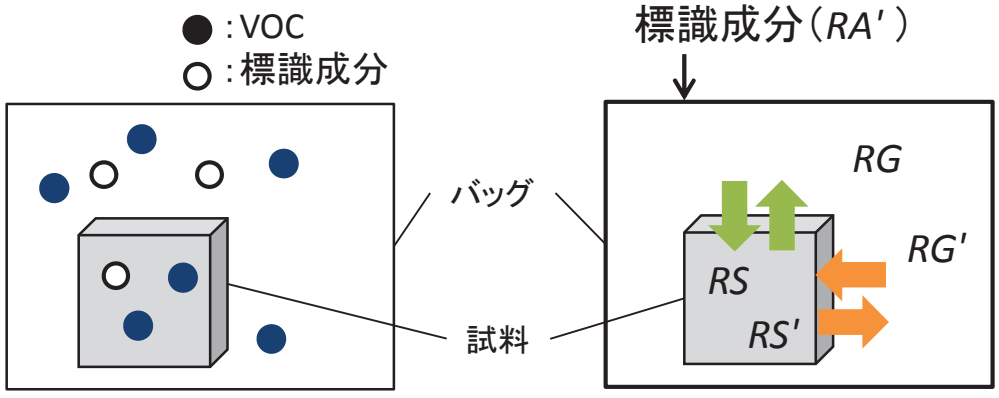


Fig.4-16　標識成分添加時の揮発成分含有量の概略図

標識成分の添加量（含有量）を *RA'*，平衡濃度到達後の試料中保持量を *RS'*，ガス中揮発量を *RG'*，保持係数を *K'*と表記した．各記号の意味を Table 4-4 にまとめた．

Table 4-4 標識成分添加法における記号一覧

記号	意味
RA	試料中のVOC含有量
RG	ガス中VOC存在量
RS	試料中VOC存在量
K	保持係数 (*RS*/*RG*)
RA'	標識成分添加量
RG'	試料に吸着されなかった標識成分量
RS'	試料に吸着された標識成分量
K'	標識成分の保持係数 (*RS'*/*RG'*)

以下に, 標識成分添加法の考え方の流れを示す. なお, 標識成分の添加量 *RA'*は, 添加時に把握することが可能であり, VOC のガス中存在量 *RG* と標識成分のガス中存在量 *RG'*は, 試料ガスの分析により得ることができる.

手順 1) 標識成分の添加量 *RA'*とガス中存在量 *RG'*から, 式(4-25)より試料中存在量 *RS'*が得られる.

$$RS' = RA' - RG' \quad \cdots \text{式(4-25)}$$

手順 2) 標識成分の試料中存在量 *RS'*とガス中存在量 *RG'*から, 式(4-26)より保持係数 *K'*が得られる.

$$K' = RS' / RG' \quad \cdots \text{式(4-26)}$$

手順 3) 標識成分は VOC と同様の挙動を示すため, VOC と標識成分の保持係数 *K* と *K'*は同値であると考えられる. そこで, 分析またはあらかじめ把握できる標識成分の添加量 *RA'*と揮発量 *RG'*および VOC の揮発量 *RG* から, 式(4-27)より VOC の保持係数 *K* が, 式(4-28)より含有量 *RA* が推測される.

$$K = (RA' - RG')/RG' \quad \cdots \text{式(4-27)}$$

$$RA = RG\,(1 + (RA' - RG')/RG') \quad \cdots \text{式(4-28)}$$

以上の手順より, 標識成分添加法により VOC の保持係数 *K* および含有量

RA を推定することが可能であると考えられる.

4.5 検証実験

本項では, 標識成分添加法が濃度予測に適用できる可能性について, トルエンを用いて検証した. 4.5.1 項では, 標識成分添加法による保持係数と含有量の推定, 4.5.2 項では, トルエンと重水素化トルエンの保持係数の比較, 4.5.3 項では, ガス量による保持係数の変化の検証, 4.5.4 項では, 試料量による保持係数の変化の検証, 4.5.5 項では, 2 種類のテストピースを用いた標識成分添加法によるトルエン揮発量の予測, を行った.

4.5.1 保持係数と含有量の推定

標識成分添加法により保持係数および含有量を推定した. 標識成分添加法の実験手順を以下に示す. なお, 試料には部品 A のテストピース 1 個を, 標識成分にはトルエン-D8 を用いた.

1) 洗浄済みの 10 L テドラーバッグに試料を投入し, 密閉する.
2) バッグ中のガスをアスピレーターで抜き取る.
3) バッグに窒素ガスを 4 L 注入する. 同時に, ガスタイトシリンジを用いてトルエン-D8 希釈ガスを一定量バッグに注入する.
4) 40℃に設定した恒温槽内にバッグを設置し, 4.5 H 放置する.
5) 放置後, バッグに取り付けたテフロンチューブに Tenax TA 捕集管を接続し, ポンプを用いてバッグ内ガスを 1 L 捕集する.
7) Tenax TA 捕集管を, 加熱脱着 GC-MS 法で分析し, バッグ内ガス中トルエンおよびトルエン-D8 を定量する.

式(4-27)より標識成分の試料中存在量 *RS'*を算出し, 標識成分のガス中存在量 *RG'*との関係を Fig.4-17 にプロットした.

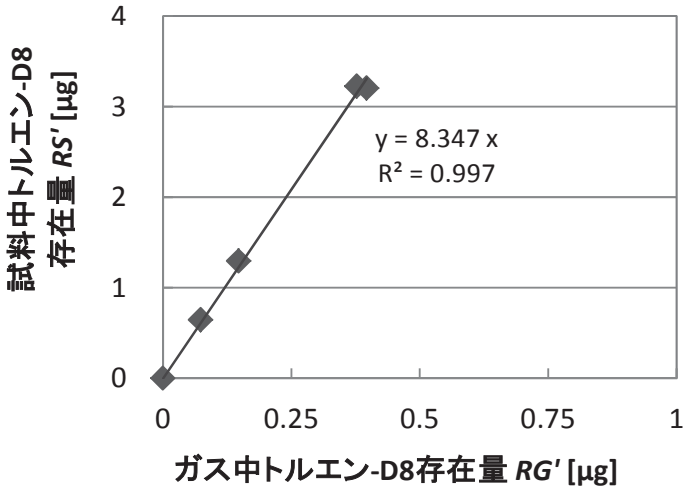


Fig.4-17 *RG'*と*RS'*の関係

その結果, 標識成分のガス中存在量*RG'*と試料中存在量*RS'*は比例関係にあり, 4.4.1 項で述べた通り, 保持係数は一定であった. また, この時の保持係数は約 8.3 であり, 比較的吸着しやすい試料であると考えられた.

次に, 標識成分の添加量*RA'*とトルエン揮発量 *RG* の関係を Fig.4-18 に示す. 添加量 *RA'*が変化してもトルエン揮発量 *RG* の一様な変化は認められず, 標識成分の添加によるトルエン揮発量への影響は無いと考えられた. なお, この時のトルエン揮発量は平均 0.32 μg/TP であった.

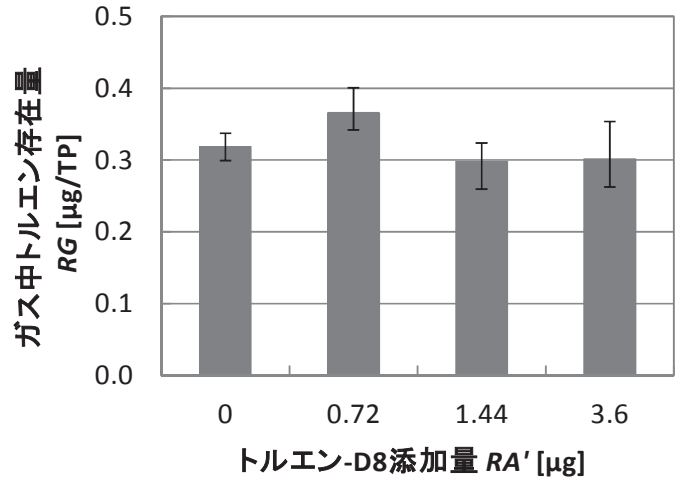


Fig.4-18 *RA'*と*RG* の関係

さらに，得られた保持係数 *K* とトルエン揮発量 *RG* から，式(4-4)と式(4-5)より含有量 *RA* を推定した結果，2.98 μg/TP であった．この値は，4.3.5 項でダイナミックヘッドスペース法により測定した含有量（2.9 μg）とほぼ一致していた．この結果より，標識成分添加法により，保持係数 *K* と含有量 *RA* が推定できることが示唆された．

4.5.2 トルエンと重水素化トルエンの保持係数の比較

トルエンと 2 種類の重水素化トルエン（D8 および D3）について，標識成分添加法により部品 A の保持係数を推定した．ただし，試料中にトルエンが含まれるとトルエンの保持係数を推定できないため，窒素ガスを流しながら十分な時間加熱することにより，元々試料中に含まれていたトルエンを除去した試料を用いた．実験は 4.5.1 項と同様の手順で行った．成分ごとの保持係数を Fig.4-19 に示す．この結果，3 成分ともほぼ同じ保持係数が得られ，トルエン-D3 もトルエン-D8 も共に標識成分として適していることがわかった．

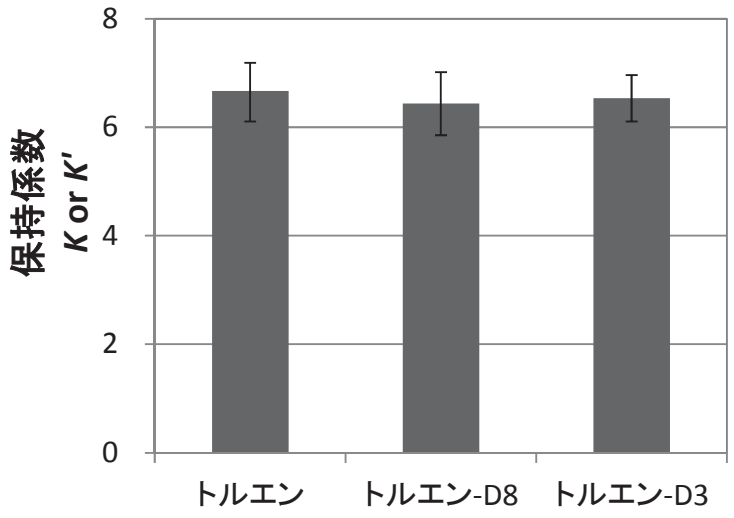


Fig.4-19 トルエンおよび 2 種類の重水素化トルエンの保持係数

4.5.3 ガス量と保持係数の関係

4.4.2.1 項の検討において，ガス量と保持係数には反比例の関係があると推測された．そこで，標識成分添加法によりガス量を変化させた時の保持係数を実験により求め，関係性を確認した．ガス量を 1，4，16 および 32 L の 4 水準とし，標識成分添加法により保持係数を測定した．ガス量と得られた保持係数 K の関係を Fig.4-20 に，ガス量の逆数と保持係数の関係を Fig.4-21 に示す．ガス量の逆数と保持係数が比例関係にあり，推測どおり，保持係数はガス量に反比例することが確認された．

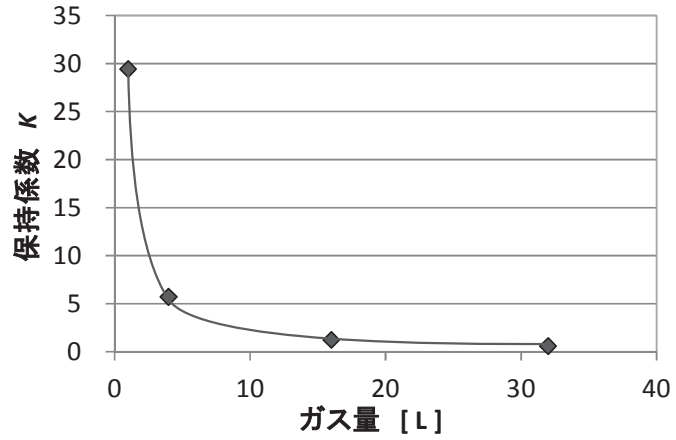


Fig.4-20 ガス量と保持係数の関係

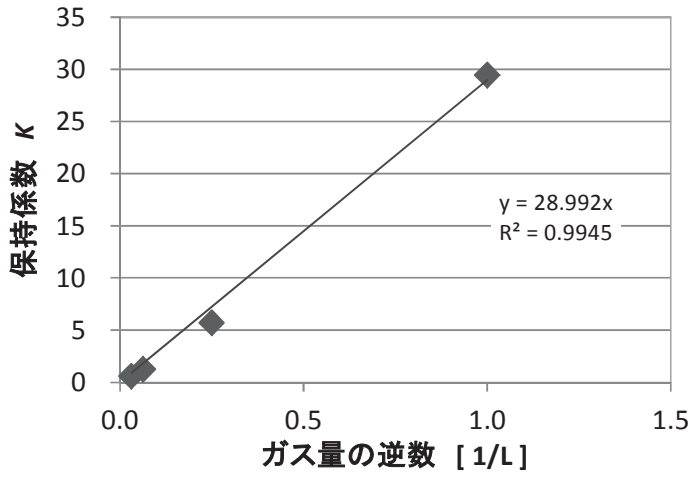


Fig.4-21 ガス量の逆数と保持係数の関係

4.5.4 試料量と保持係数の関係

4.4.2.1 項の検討において，試料量と保持係数には比例関係があると推測された．そこで，標識成分添加法により試料量を変化させた時の保持係数を実験により求め，相関を確認した．試料量を 1，2 および 4 個の 3 水準とし，標識成分添加法により保持係数を測定した．試料量と得られた保持係数 K の関係をFig.4-22 に示す．その結果，試料量と保持係数は比例関係にあり，推測どおりであることが確認された．

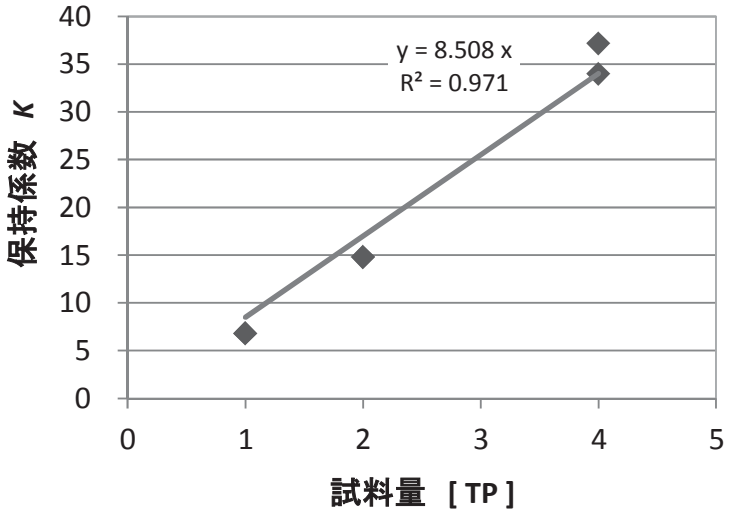


Fig.4-22 試料量と保持係数の関係

4.5.5 標識成分添加法によるトルエン揮発量の予測

異なる 2 種類の部品のテストピース（試料 A および試料 B）について，トルエン揮発量，保持係数および含有量を標識成分添加法により各々測定した．その結果を用い，一つのバッグに試料 A を 1 個，試料 B を 4 個入れたときのトルエン揮発量を予測し，実測値と比較した．これにより，標識成分添加法を用いた揮発量予測の可能性を検証した．

単一試料の保持係数と含有量の推定

・試料 A

標識成分添加法により試料 A の保持係数 K_A および含有量 RA_A を推定し，トルエン揮発量 RG_A を測定した．この時のガス中存在量 RG' と試料中存在量 RS' の関係を Fig.4-23 に示す．その結果，保持係数 K_A：7.70，トルエン含有量 RA_A：2.77 μg，トルエン揮発量 RG_A：0.32 μg/TP が得られた．

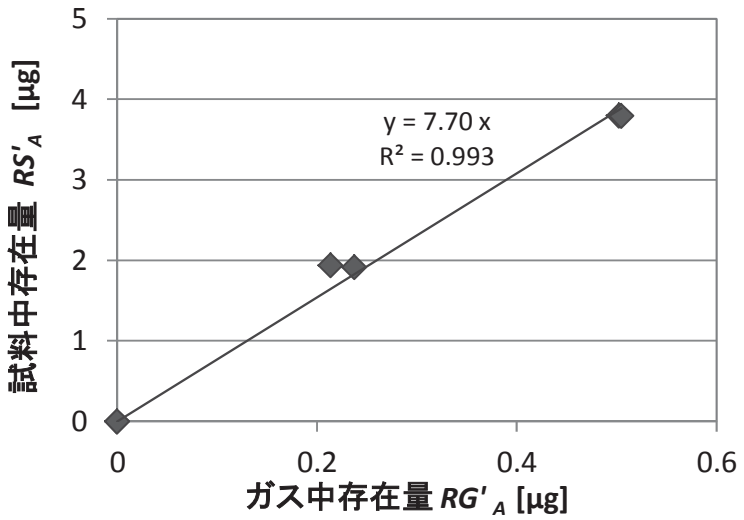


Fig.4-23 試料 A の RG'と RS'の関係

・試料 B

標識成分添加法により試料 B の保持係数 K_B および含有量 RA_B を推定し，トルエン揮発量 RG_B を測定した．この時のガス中存在量 RG' と試料中存在量 RS' の関係を Fig.4-24 に示す．その結果，保持係数 K_B：1.24，トルエン含有量 RA_B：0.17 μg，トルエン揮発量 RG_B：0.08 μg/TP が得られた．

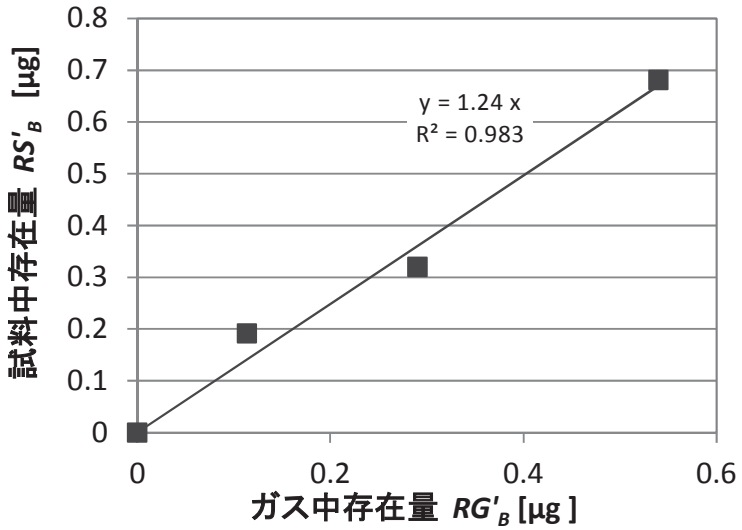


Fig.4-24 試料 B の RG'と RS'の関係

複数試料評価時のトルエン揮発量の予測

一つのバッグに試料 A を 1 個と試料 B を 4 個入れた場合のトルエン揮発量 *RG* を予測した. 式(4-21)と式(4-22)に推測した試料 A と B のトルエン含有量と保持係数を代入し, 式(4-29)で含有量を, 式(4-30)で保持係数を算出した.

RA ＝2.77 ＋ 0.17×4 ＝3.45 ･･･式(4-29)

K ＝ 7.7 ＋ 1.24×4 ＝12.7 ･･･式(4-30)

これらの値を式(4-23)に代入し, 式(4-31)でトルエン揮発量を予測した.

RG ＝ 3.45/(12.7+1) ＝0.25 μg/bag ･･･式(4-31)

一方, 実際にバッグに試料 A を 1 個と試料 B を 4 個入れ, バッグ法により測定した結果, トルエン揮発量は 0.27 μg/bag となり, よく一致していた. なお, 単品試料のトルエン揮発量を単純に積算する従来法による予測値は 0.64 μg/bag

であった. この結果より, 標識成分添加法による予測精度は従来法と比較して大幅に向上したことがわかった.

4.6 結言

本章では, 新車臭に含まれるにおい成分の車室内における挙動を調べるためのモデル成分としてトルエンに着目し, その揮発挙動について検討を行った. 自動車内装材料からの VOC 揮発量を測定する代表的な方法であるバッグ法を用いて測定条件と揮発量の関係を調べた結果, 測定条件により, トルエンの気化抑制が生じていることが示唆された. そこで, バッグ法におけるトルエンの揮発量を, 保持係数と含有量という新しい 2 つの因子で説明できると仮定し, これら2因子を推定するため, 標識成分添加法を開発した. さらに, 測定条件(ガス量や試料量)による保持係数の変化についても検討を行った. 実試料を用いてこれらの関係について検証を行った結果, 2 種類の材料を個別で測定した結果を元に, 同一容器内で測定した場合の揮発量を予測できることを明らかにした. 以上より, 測定条件の異なる測定方法間の測定値を相関付けるための基盤技術を確立できた.

第4章 参考文献

[4.1] (社)日本自動車工業会:車室内 VOC(揮発性有機化合物)低減に対する自主取り組み, JAMA レポート, No.98(2005)

[4.2] JASO-Z125:自動車―車室内の揮発性有機化合物(VOC)測定法,自動車技術会(2009)

[4.3] JASO M 902:自動車部品－内装材－揮発性有機化合物(VOC)放散測定方法, 自動車技術会(2007)

[4.4] 日本化学会 編:改訂 4 版化学便覧 基礎編, 丸善出版(2004)

[4.5] Atkins P.W. 著, 千原秀昭・中村亘男訳:アトキンス物理化学 下(第 4 版), 東京化学同人(1993)

[4.6] International Union of Pure and Applied Chemistry : Reporting physisorption data for gas/solid systems, 54, 2201-2218(1982)

第5章　総括と今後の展望

第5章　総括と今後の展望

5.1　総括

自動車の室内環境を左右する重要な要素の一つである車室内臭は，内装部品から揮発したにおい成分や乗員により持ち込まれたにおい成分などで構成される複合臭である．本研究ではこの車室内臭に着目して，1）複合臭の解析・評価，2）車室内臭成分の濃度予測，についての基盤技術開発を行った．複合臭の分析手法として，加熱脱着-ガスクロマトグラフ-質量分析/スニッフィング装置（TD-GC-MS/O）が多用されている．しかし，におい成分の中には化学的に不安定で，吸着性の高いものも多いため，TD-GC-MS/O による分析過程での喪失，変質が懸念される．この問題に対処するため，第２章では，TD-GC-MS/O 法の分析条件最適化手法を開発した．また，車室内臭を含む生活臭や悪臭には，低級脂肪酸が関与している場合が多いが，その嗅覚感度が非常に高く，ごく微量でもにおいを発現するため，それらの分析は容易ではない．そこで第3章では，検知管を用いて現場で簡易かつ高感度に低級脂肪酸濃度を把握する方法を開発した．一方，新車臭を構成するにおい成分の多くは，複数の内装部品から揮発していると考えられる．しかし，各におい成分の車室内濃度に対し，各部品の寄与を明確にする手法は確立されていない．この相関関係を明らかにするため，第4章では，各部品を個別に測定した結果から，車室内濃度を予測するための基盤技術の開発を行った．以下に，各章で得られた結果について述べる．

第1章では，車室内の快適性における車室内臭の位置づけを示し，においを感じる仕組み，車室内臭の評価手法および新車時における車室内のにおい成分濃度について説明した．その上で，本研究の目的および構成を示した．

第2章では，代表的なポリマー吸着剤である Tenax TA の固有臭をモデル試料とし，TD-GC-MS/O 法の分析条件最適化手法を検討した．TD-GC-MS/O 分析の流れを考慮し，加熱脱着温度の最適化（試験①），TD-GC-MS/O 装置

内でのにおいの変質・喪失の有無の確認（試験②），スニッフィングにより特定されたにおい成分の妥当性の確認（試験③），の3段階の最適化試験を行いながら分析を進める方法を検討した．加熱脱着装置に見立てた加熱炉に試料臭を濃縮した捕集管を設置し，加熱脱着温度を変化させて加熱脱着ガスを作製し，試料臭と比較した（試験①）結果，250℃が最適な加熱脱着温度であると考えられた．次に， TD-GC-MS/O 装置内の最高温度を200，250 および300℃に設定し，分析時にスニッフィングポートから放出される全てのガスを再捕集したガスを作製し，試料臭と比較した（試験②）．その結果，250℃が最適温度であることが確認された．その後，パネル 3 名により TD-GC-MS/O 分析を行い，試料臭中のにおい成分 12 成分を特定した．そこで，におい成分のみをバッグに捕集し，全量捕集ガスと比較した（試験③）ところ，12 成分で概ね試料臭のにおいを再現できており，分析結果が妥当であると考えられた．以上より，3 段階の最適化試験を行いながら分析を進めることにより，臭気成分をより正確に分析できることを示した．

第3章では，検知管を用いた低級脂肪酸の高感度測定方法の開発を行った．低級脂肪酸が関与している畜産現場の臭気に着目し，捕集管に一旦臭気を濃縮した後，加熱脱着して検知管で測定する方法を検討した．本検討では，豚舎の空気に含まれる主要なにおい成分である炭素数 4 と 5 の低級脂肪酸を対象成分とした．まず，吸着剤の選定を行ったところ，吸着剤に石英担体を用い，加熱脱着温度を 300℃以上にすることにより，加熱脱着用のキャリヤーガスに空気を用いても検知管で検出されるブランク成分が発生せず，十分な脱着効率が得られることがわかった．しかし，加熱脱着ガスの温度や，含有する水分の検知管内での結露により，測定精度が低下することがわかった．そこで，温度や湿度への対応方法を検討した結果，捕集管と検知管の間に U 字管を設置することにより，温度や湿度の影響を抑えることができることがわかった．さらに，本方法を用いて測定することにより，測定精度を低下させる干渉ガスの影響も低減できることを明らかにした．実試料を用いて試料臭の濃縮量と検知管

指示値の関係を調べたところ，定量的に測定できることが確認された．以上より，1）安価な石英担体を吸着剤に用いること，2）加熱脱着温度を 300℃以上にすること，3）捕集管と検知管の間に U 字管を設置すること，を組み合わせることにより，温度や湿度の影響や，干渉ガスの影響を低減し，加熱脱着用のキャリヤーガスに現場の空気を用いることができる，低級脂肪酸成分の高感度かつ定量的な測定方法を開発できた．

第4章では，におい成分の車室内濃度予測方法の基盤技術開発を行った．におい成分のモデル成分としてトルエンを用い，揮発性有機化合物（VOC）の濃度管理において多用されるバッグ法における揮発挙動を評価した．まず，バッグ法の測定条件とトルエン揮発量の関係を調べた結果，バッグに封入する試料量が多いほどトルエンの揮発量が低下し，バッグ内においてトルエンの気化抑制が生じている可能性が示唆された．そこで，バッグ法におけるトルエンの揮発量を，保持係数と含有量という新しい 2 つの因子で説明できると仮定し，これら 2 因子を推定するための標識成分添加法を考案した．さらに，測定条件（ガス量や試料量）による保持係数の変化についても検討した．実試料を用いてこれらの関係について検証を行った結果，2 種類の材料を個別で測定した結果を元に，両材料を同一容器内で測定した場合の揮発量を予測できることを明らかにした．以上より，測定条件の異なる方法間の測定値を相関付けるための基盤技術を確立できた．

第5章では，全体のまとめを行い，本研究の成果と今後の検討課題を総括した．

以上，本研究では，車室内空気の解析・評価の観点から，TD-GC-MS/O 法の分析条件最適化手法の検討，検知管を用いた低級脂肪酸の高感度測定方法の開発，およびにおい成分濃度予測方法の開発を行った．これにより，車室内臭の解析に不可欠な基盤技術を開発することができた．

5.2 今後の展望

本研究では，自動車車室内臭の解析・評価に不可欠な基盤技術をいくつか開発することができた．今後は，これらをさらに発展させ，より包括的かつ精度の高い評価法の開発が望まれる．以下に，各章に関わる今後の展望について述べる．

第2章では，試料間のにおいの類似度を評価する際，パネル 6 名による類似度評価を行い，個人差の低減を試みた．しかし，パネルによる評点のばらつきが大きく，有意差を得るにはパネル数を増加する必要性が示唆された．しかし，パネル数を増加することは作業の煩雑さにもつながり，さらにより多くの試料ガスの作製も必要となるため，容易ではない．パネル数を変化せずに有意差を得るためには，評点のばらつきの低減が有効であると考えられる．今回の検討においてばらつきが大きかった原因として，パネルにより類似度の各指標の認識が異なったことが一因と考えられる．今後は，評点のばらつきを低減できる，類似度評価の高精度化が必要である．

第3章では，経年時の車室内臭の主要なにおい成分である低級脂肪酸に着目し，現場で測定可能な測定方法を開発した．今後は，低級脂肪酸以外のにおい成分である，硫黄化合物，窒素化合物およびアルデヒド類などに関して，同様の測定方法の開発が期待される．

第4章では，内装部品から揮発するにおい成分の 1 つとしてトルエンに着目し，車室内濃度を理解するための基盤技術開発を行った．自動車車室内は，自然換気はあるもののバッグ法と同様に密閉に近い空間である．そのため，Fig.5-1 に示すように部品への吸着や脱着が車室内濃度に関わっていると推定される．本研究では試験片（テストピース）を用いてモデルの開発・検証を行ったが，今後は，より大きいアッセンブリ部品（例：シート，天井，ドアトリム）への適用可能性を検証することが必要である．また，車室内においては自然換気も重要な要素となるため，これを考慮した車室内濃度予測モデルの構築が必要である．一方，本研究では物理吸着が主体と考えられるトルエンを用いて検討を

行ったが，今後は水素結合や化学吸着も関与すると考えられる，官能基を有したにおい成分に対しても適用できるモデルの構築が望まれる．

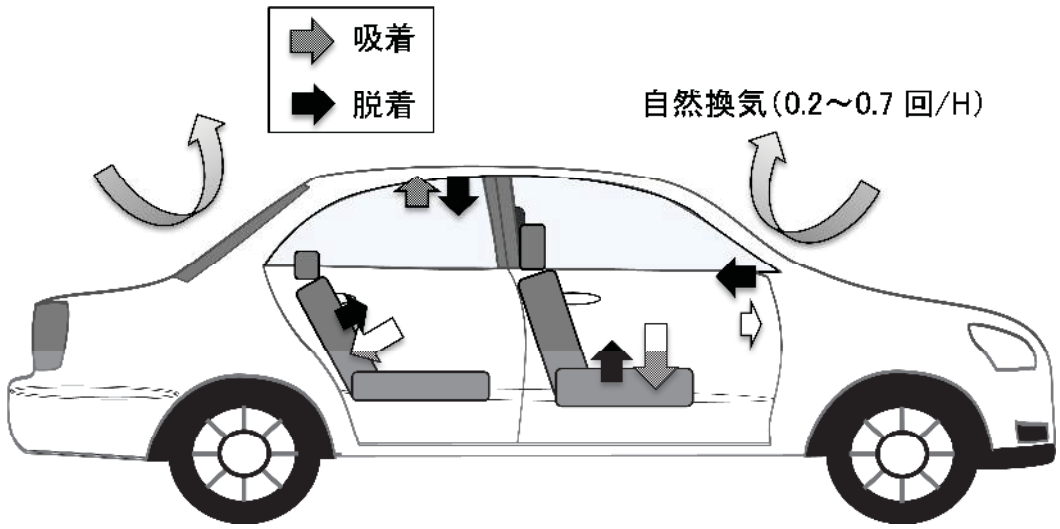


Fig.5-1　車室内のにおい成分吸脱着イメージ

本論文に関わる発表論文

第2章

・Tenax TA 固有臭を用いた GC-MS-Olfactometry 分析条件最適化試験法の検討

岩井　幸一郎, 早川　和美, 伊藤　宏, 大谷　肇

におい・かおり環境学会誌（2014 年 1 月発行予定）

第4章

・Study on the Prediction of VOC Concentration in Vehicle Cabins (1)

－Investigation of Relationship between Toluene Concentrations and Evaluation Conditions using Interior Parts－

M. Azuma, H. Kubo, A. Amari, K. Koichiro, K. Hayakawa, Y. Motoyama, H.Ito, T. Imaeda

SAE International, DOI: 10.4271/2013-01-0490（2013）

・Study on the Prediction of VOC Concentration in Vehicle Cabins (2)

－Development of Labeled Compound Addition Method－

K. Koichiro, K. Hayakawa, Y. Motoyama, H.Ito, T. Imaeda, M. Azuma, H. Kubo, A. Amari,

SAE International, DOI: 10.4271/2013-01-0491（2013）

第3章（参考）

・検知管を用いた低級脂肪酸の高感度測定方法の開発

岩井　幸一郎, 早川　和美, 伊藤　宏, 今枝　孝夫, 木邑　敏章, 大谷　肇

におい・かおり環境学会誌（投稿中）

共同研究者一覧（五十音順）

東　真智子	トヨタ紡織（株）　材料技術開発部
甘利　暁生	トヨタ紡織（株）　材料技術開発部
伊藤　宏	（株）豊田中央研究所　分析・計測研究部
今枝　孝夫	（株）豊田中央研究所　分析・計測研究部
大谷　肇	名古屋工業大学大学院工学研究科
木邑　敏章	トヨタ自動車（株）　バイオ・緑化研究所
久保　博	トヨタ紡織（株）　材料技術開発部
早川　和美	（株）豊田中央研究所　分析・計測研究部
本山　ユミ	（株）豊田中央研究所　分析・計測研究部

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始丁寧かつ有益なご指導およびご鞭撻を頂戴しました，名古屋工業大学大学院　工学研究科　大谷　肇教授に心より深謝いたします．

ご多忙にも関わらず学位審査をお受けいただきました，名古屋工業大学大学院　工学研究科　湯地昭夫教授，北川慎也准教授，中部大学　応用生物学部　石田康行准教授には，有益なご助言とご指導を頂きました．本当にありがとうございました．

本研究を行うにあたり，様々なご助言を頂戴しました，名古屋工業大学大学院工学研究科　飯國良規助教，卒業生の三田亮太様，加納裕久様をはじめとする大谷・北川研究室の皆様に感謝いたします．

第3章　検知管を用いた低級脂肪酸の高感度測定方法の開発は，トヨタ自動車株式会社との共同研究として実施いたしました．有益なご助言を頂戴いたしましたトヨタ自動車株式会社バイオ・緑化研究所　木邑敏章博士，空気採取にご協力賜りました有限会社堀田畜産代表取締役　堀田秀樹様に深謝いたします．

第4章　におい成分の車室内濃度予測方法の開発は，トヨタ紡織株式会社との共同研究として実施いたしました．問題提起からデータをまとめるまで，様々なご助言を頂戴し，議論させていただきました，トヨタ紡織株式会社材料技術開発部　甘利暁生室長，久保　博様，東真智子様に深謝いたします．

本研究の遂行にあたり，ご理解を頂きました，株式会社豊田中央研究所臼杵有光シニアフェロー，妹尾与志木部長，渡邊　修 SEE，様々なご助言を頂戴し，激励くださいました村瀬　篤博士，福本圭子室長，今枝孝夫室長には，

改めて感謝いたします. 誠にありがとうございました.

また, 本論文をまとめるきっかけを作ってくださり, 親身なご助言を頂きました, 伊藤　宏博士, 研究者としての心得, 物事の本質を見極める大切さをご指導いただきました, 故　佐藤重幸博士と杉浦元保博士, 本研究を二人三脚で遂行し, 終始励まして下さった早川和美様, 様々な相談に乗り, 適切なアドバイスを下さいました本山ユミ様, 生体環境研究室の皆様に心よりお礼申し上げます.

最後に, 本論文の執筆中, 家庭を顧みない私に理解を示し, 応援してくれた妻　景子, 両親, 祖父そして 2 人の子供たちに感謝の意を表します. 本当にありがとうございました.